

THÈSES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN-LOUIS RIVAIL

LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL
ET LEURS VARIATIONS AU COURS DE LA CHIMISORPTION DE GAZ

LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE

SOUTENUES LE 19 JUIN 1964, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL	Président
M. M. PRETTRE	Invité
M. J. AUBRY	Examineurs
M. J. BASTICK	

THÈSES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN-LOUIS RIVAIL

LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL
ET LEURS VARIATIONS AU COURS DE LA CHIMISORPTION DE GAZ

LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE

SOUTENUES LE 19 JUIN 1964, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL	Président
M. M. PRETTRE	Invité
M. J. AUBRY	Examineurs
M. J. BASTICK	

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - De MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploitation minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOUR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CERF	M. M. P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRÜHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	STEPHAN	Zoologie
HEROLD	Chimie industrielle	EYMAR	Cal. Dif. et Int.
		LEVISALLES	Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GOSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I. S. I. N.
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique I. S. I. N.
Mme BASTICK	Chimie M. P. C. Epinal	FELDEN	Phy. Théor. et Nucl.
GUDEFIN	Physique	FLECHON	M. P. C. Epinal
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
FRENTZ	Biologie animale	Melle HUET	Math. (S. P. C. N.)
		DEVIOT	Physique

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A MES PARENTS

A Monsieur et Madame Lucien RAVET

A Monsieur le Professeur Jean BARRIOL





Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer à mon Maître ma profonde gratitude et mon respectueux attachement. Son enseignement sans cesse renouvelé et son exemple quotidien m'ont initié à des domaines très divers de la Chimie-Physique et m'ont apporté un inestimable enrichissement humain. Aussi, l'intérêt qu'il n'a jamais cessé d'accorder à ces recherches ont constitué le plus précieux des encouragements.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon d'agréer mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en parrainant ces travaux puis en acceptant de venir jusqu'à Nancy pour participer à mon jury.

Je suis heureux d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, qui a bien voulu manifester son intérêt pour ce travail lors de nombreuses et enrichissantes discussions.

Je remercie tout spécialement Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour la sollicitude dont il a bien voulu faire preuve à mon égard. Je le prie, ainsi que son prédécesseur Monsieur le Professeur H. WAHL et tous ceux qui participent à l'enseignement de l'Ecole, de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

Je remercie Monsieur le Professeur X. DUVAL pour les fructueux entretiens que j'ai pu avoir avec lui et à Monsieur le Professeur M. FELDEN, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches.

Je tiens aussi à dire à tous mes camarades du Laboratoire combien j'ai été sensible à l'excellente ambiance et à l'esprit d'amicale coopération qui y règne grâce à eux. Je remercie en particulier Monsieur B. DEVIOT qui a guidé mes premiers pas avec beaucoup de compétence et de dévouement, Monsieur P. BOYER et mon ami J.P. ROUQUIE qui n'a jamais ménagé son temps ou sa peine pour secourir un chimiste aux prises avec les difficultés de l'électronique.

Mes remerciements vont enfin à Madame MAJERCSIK pour sa collaboration dévouée et souriante, et à Messieurs A. et L. LECLERC et J.P. SARTEAUX dont l'habileté et la compétence ont permis de délicates réalisations.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les progrès accomplis dans le domaine de la physico-chimie de l'état solide ont permis, depuis déjà plusieurs années, de remarquer que certains oxydes ou sulfures employés comme catalyseurs étaient dotés de propriétés semi-conductrices. Des mesures de conductibilité effectuées sur ces solides lors de l'adsorption des gaz ont révélé l'importance du "Facteur Electronique" dans les phénomènes de chimisorption et de catalyse [1] [2].

Ces catalyseurs peuvent être classés en deux catégories selon la nature de leur semi-conductibilité. On distingue ainsi les semi-conducteurs :

- de type N : ZnO , V_2O_5 etc. où les porteurs de conductibilité sont des électrons ;
- de type P : Cu_2O , NiO etc. où les porteurs de conductibilité sont des trous positifs [3], qui se comportent formellement comme des électrons de charge $+e$

La catalyse par les semi-conducteurs a suscité un très vif intérêt ces dernières années et un nombre considérable de travaux a été publié sur ce sujet. Ces recherches portent aussi bien sur le plan purement chimique : étude des réactions catalysées par ces solides, que sur un plan physique : détermination de grandeurs caractéristiques et étude de leurs variations lors de l'adsorption et de la catalyse.

Cependant, les différentes mesures physiques effectuées sont assez peu variées : mesures de conductibilité en basse fréquence (continu, 50 ou 1000 Hz), déterminations calorimétriques ou encore mesure du potentiel d'extraction. Il nous paraissait intéressant d'étendre ce domaine aux mesures diélectriques, compte tenu des résultats déjà obtenus par cette voie au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy, dans l'étude de l'adsorption des gaz par les solides. En outre l'influence de la fréquence sur la valeur de la constante diélectrique peut donner des résultats intéressants en ce qui concerne le solide lui-même [5].

Le solide choisi pour notre travail est l'oxyde de nickel NiO et les études d'adsorption ont utilisé l'oxygène, l'oxyde de carbone et le produit de leur réaction : l'anhydride carbonique.

L'oxyde de nickel se présente généralement sous la forme d'un solide vert et isolant de l'électricité. Sa couleur peut cependant être plus sombre, allant du gris-vert au noir. Il est alors conducteur. L'analyse chimique révèle dans ce cas un défaut de nickel que traduit la formule Ni_{1-x}O et on constate que la conductibilité électrique augmente avec x qui peut atteindre des valeurs de un à deux pour cent.

Du point de vue structural, il semble admis qu'à certains noeuds du réseau cristallin (du type Na Cl) il manque un ion Ni^{2+} , l'équilibre des charges étant rétabli par l'existence de deux ion Ni^{3+} dans le voisinage immédiat de cette lacune ionique [6] (figure I, 1)

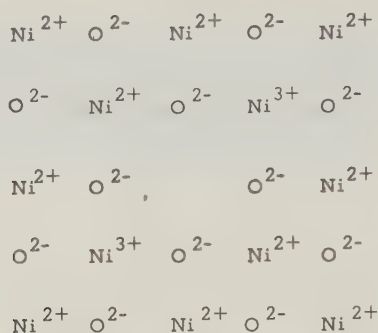


Figure I, 1 représentation plane du réseau NiO comportant une lacune cationique

La plupart des auteurs [7] [8] [9] considèrent que ces deux charges + supplémentaires (lacunes électroniques) portées par les cations ne sont pas toujours localisées au voisinage de la lacune ionique et peuvent alors se déplacer d'un cation à un autre ; en particulier sous l'action d'un champ électrique, ce qui les rend responsables de la conductibilité.

Cependant, de BOER, VERWEY [8] et MOTT [10] ont fait remarquer que le modèle des bandes électroniques de BLOCH, selon lequel l'oxyde de nickel serait conducteur même pur et stoechiométrique, ne peut être utilisé pour décrire ses propriétés électriques. De même MORIN [11] montre expérimentalement que dans ce solide les orbitales 3d des ions nickel ne se recouvrent pas, ce qui a pour conséquence l'existence d'un niveau 3d⁸ unique, au lieu d'une bande comme dans le cas des semi-conducteurs classiques, donc une très faible mobilité des lacunes électroniques.

Les propriétés électriques de l'oxyde de nickel peuvent également être modifiées en réalisant des solutions solides dans cet oxyde de petites quantités d'oxydes d'autre métaux monovalents (Li_2O) ou trivalents (Cr_2O_3).

La substitution d'un ion Li^+ à un ion Ni^{2+} nécessite l'apparition d'un ion Ni^{3+} dans le voisinage de l'impureté pour que la neutralité électrique soit conservée [7] (figure I, 2). On crée ainsi une lacune électronique sans lacune ionique. A l'oxyde obtenu, on peut donner la formule $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ et sa conductibilité est d'autant plus élevée qu'il contient plus de lithium, sa couleur d'autant plus sombre [7].

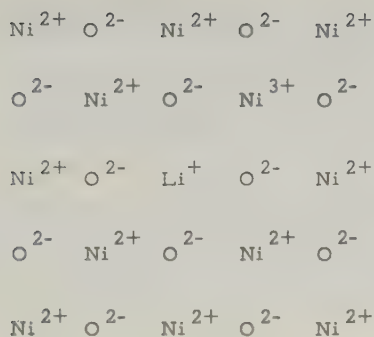


Figure I, 2 représentation plane du réseau NiO comportant un ion Li^{+} substitué à un ion Ni^{2+}

Les solutions solides de sesqui-oxyde de chrome Cr_2O_3 dans l'oxyde de nickel sont isolantes et de couleur verte [12]. On admet que deux ions Cr^{3+} peuvent se substituer à trois ions Ni^{2+} créant ainsi une lacune ionique sans qu'il apparaisse de lacune électronique (figure I, 3).

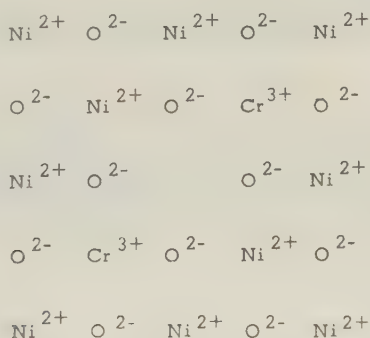


Figure I, 3 représentation plane du réseau NiO comportant deux ions Cr^{3+} substitués à trois ions Ni^{2+}

De très nombreux travaux ont été effectués sur l'adsorption et la catalyse par l'oxyde de nickel [13] à [42]. Ils ont établi la distinction entre les gaz accepteurs d'électrons (exemple O_2), qui en s'adsorbant, provoquent l'augmentation de la conductibilité de l'oxyde par création de lacunes électroniques dans l'oxyde, et les gaz donneurs (CO , H_2 ...) qui produisent l'effet contraire, par suite de la disparition de lacunes grâce aux électrons libérés par les molécules de gaz en s'adsorbant.

Le présent travail consiste essentiellement en des mesures diélectriques dans deux domaines de fréquences :

- Les basses fréquences de 100 Hz à 100 kHz
- Les hyperfréquences de 10 000 à 33 000 MHz

Ces deux extrêmes du domaine hertzien mettent en jeu des techniques très différentes. Il nous a donc semblé bon, au deuxième chapitre de ce travail, de donner quelques indications quant au principe des méthodes de mesures utilisées, en signalant les perfectionnements que nous avons dû leur apporter pour les adapter au problème qui nous préoccupe.

Le chapitre trois est consacré aux problèmes expérimentaux proprement dits: réalisation pratique des mesures, préparation des produits étudiés.

Au début de ce travail, la question s'est posée de savoir quel pouvait être le comportement diélectrique de l'oxyde de nickel pur, ou contenant des cations étrangers, indépendamment de toute adsorption. En effet, une bonne connaissance des propriétés du solide lui-même nous a paru indispensable à l'étude des modifications qu'elles subissent lors de l'adsorption des gaz. L'examen de la littérature s'est révélé assez décevant sur ce point et nous avons jugé nécessaire de lui consacrer une bonne partie de notre travail. Les résultats de cette étude sont exposés au chapitre quatrième. L'utilisation des deux domaines de fréquences précédemment cités permet en particulier de caractériser séparément le comportement des lacunes ioniques et celui des lacunes électroniques.

L'étude de l'adsorption des gaz fait l'objet du chapitre cinq. Elle comporte une première partie consacrée à l'aspect cinétique de l'adsorption, qui donne des indications quant à la fixation de l'oxygène par l'oxyde (existence de plusieurs formes adsorbées). La seconde partie est relative aux propriétés de l'oxyde en équilibre avec un gaz sous différentes pressions (isothermes d'adsorption).

Dans un dernier chapitre, nous donnons un résumé de ce qui constitue, selon nous, l'apport de ce travail, et nous en tirons les conclusions.

CHAPITRE II

METHODES DE MESURES

II.1 - **DEFINITION DES GRANDEURS A MESURER**, la constante diélectrique complexe ϵ^* .

Un condensateur, dont le diélectrique est le vide, de capacité C_o , et aux bornes duquel on applique une tension alternative

$$V = V_o e^{j\omega t} \quad (II, 1)$$

de pulsation $\omega = 2\pi F$ (II, 2) F étant la fréquence, emmagasine une charge

$$Q = C_o V \quad (II, 3)$$

Il passe donc dans le condensateur un **courant de charge**

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_o V = I_o e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (II, 4)$$

déphasé de $\pi/2$ par rapport à la tension.

Lorsqu'on remplit ce condensateur d'un diélectrique quelconque, sa capacité augmente et devient

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_o} C_o = k' C_o \quad (II, 5)$$

ϵ_o et ϵ' désignent les **permittivités** ou **constantes diélectriques** respectivement du vide et de la substance introduite, et le rapport $k' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_o}$ est appelé **constante diélectrique relative** de cette substance.

Si celle-ci présente une conductibilité électrique non nulle, il apparaît alors, en plus du courant de charge, un **courant de pertes** $I_p = GV$ (II, 6)

en phase avec la tension, le facteur G étant la conductance du diélectrique.

Le courant total qui traverse le condensateur est

$$I = I_C + I_P = (j\omega C + G) V \quad (II, 7)$$

Cette expression du courant peut être mise, par analogie à (II, 4), sous la forme

$$I = (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'') \frac{C_0}{\epsilon_0} V \quad (II, 8)$$

avec
$$\epsilon'' = \frac{G}{\omega} \frac{\epsilon_0}{C_0} \quad (II, 9)$$

soit encore, en appelant $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (II, 10)$ la constante diélectrique complexe de la substance

$$I = j\omega \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} C_0 V = j\omega k^* C_0 V \quad (II, 11)$$

où $k^* = \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\epsilon_0} = k' - jk'' \quad (II, 12)$ est appelée **constante diélectrique relative** ou **permittivité relative complexe** de la substance.

En représentation vectorielle, le vecteur courant n'est plus alors perpendiculaire au vecteur tension, il fait un angle δ avec l'axe $+j$, tel que :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_P}{I_C} \quad (II, 13)$$

Cet angle δ est appelé angle de pertes et, compte tenu des relations précédentes, on voit que :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{k''}{k'} \quad (II, 14)$$

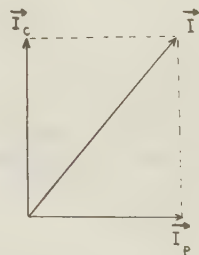


figure II, 1

Un schéma équivalent à la capacité remplie du diélectrique considéré, serait un condensateur parfait, de capacité C , ayant en parallèle une résistance $R = \frac{1}{G}$ (II, 15). Cependant, les notions de pertes diélectriques sont plus générales que celles de conductibilité. Ces pertes peuvent être dues à d'autres phénomènes que des migrations de charges (orientation de dipôles, etc...). Elles représentent tout phénomène s'accompagnant d'une dissipation d'énergie électrique dans le diélectrique.

Si on suppose le condensateur considéré formé de deux plans parallèles d'aire A , distants de d , la capacité à vide s'écrit

$$C_0 = \frac{A}{d} \epsilon_0 \quad (\text{II, 16})$$

Le champ électrique appliqué est $E = \frac{V}{d}$ et la densité de courant traversant le condensateur s'exprime, compte tenu de (II, 8) et de (II, 16), par la relation :

$$J = \frac{I}{A} = (j \omega \epsilon' + \omega \epsilon'') \frac{V}{d} = (j \omega \epsilon' + \omega \epsilon'') E = \epsilon^* \frac{\partial E}{\partial t} \quad (\text{II, 17})$$

Les pertes diélectriques peuvent donc être représentées par une **conductibilité électrique équivalente**

$$\sigma = \omega \epsilon'' \quad (\text{II, 18})$$

A partir de ces définitions, on peut montrer que toutes les lois de l'électromagnétisme, valables pour les diélectriques parfaits, sont encore valables pour les diélectriques réels en remplaçant la constante diélectrique par la constante diélectrique complexe ϵ^* qui se réduit à sa partie réelle ϵ' en l'absence de pertes.

Ainsi la propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu étudié est régie par les équations de MAXWELL

$$\begin{aligned} \vec{\text{rot}} \vec{H} &= \epsilon^* \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \vec{\text{rot}} \vec{E} &= -\mu^* \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{II, 19})$$

où $\vec{E}$ représente le vecteur champ électrique, $\vec{H}$ le vecteur champ magnétique et μ^* la perméabilité magnétique complexe qui peut être définie d'une manière équivalente à la constante diélectrique complexe et dont la partie imaginaire traduit les pertes magnétiques.

Dans le cas substances non ferromagnétiques, on peut prendre pour valeur de μ^* celle de la perméabilité du vide μ_0 .

II, 2 - METHODE DE MESURES EN BASSES FREQUENCES.

La méthode de mesures de la constante diélectrique complexe en basses fréquences découle directement de la définition de cette grandeur.

Si on dispose d'un condensateur à air (de constante diélectrique très voisine de ϵ_0), on peut mesurer sa capacité, dite à vide, C_0 . Rempli de la substance à étudier, il aura une capacité C telle que d'après (II, 5), $k' = \frac{C}{C_0}$ (II, 20)

De même, on peut mesurer la tangente de l'angle de pertes de ce condensateur, d'où $k'' = k' \tan \delta$ (II, 21).

Dans la pratique, la capacité C_0 est connectée à l'appareil de mesure à l'aide d'un câble qui introduit une capacité parasite C_p , en parallèle avec la capacité utile. On mesure donc à vide une capacité $C_{om} = C_p + C_0$ (II, 22) et avec la substance $C_m = C_p + C$ (II, 23).

$$\text{D'où } C_m - C_{om} = C - C_0 \quad (\text{II, 24})$$

$$\text{et } k' = 1 + \frac{C_m - C_{om}}{C_0} \quad (\text{II, 25})$$

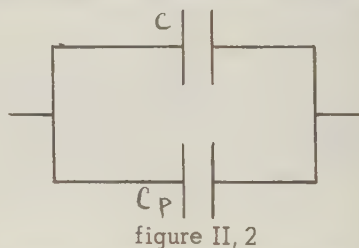


figure II, 2

La valeur de C_0 peut être calculée lorsqu'on connaît la géométrie du condensateur. On préfère cependant la mesurer en faisant un étalonnage de la cellule à l'aide d'un liquide de constante diélectrique connue (benzène, cyclohexane, etc.....), en appliquant la relation (II, 25). On connaît ainsi C_0 et C_p et on peut corriger la valeur mesurée de $\tan \delta$.

Les appareils de mesure courants présentent en outre une limite supérieure pour la valeur de $\tan \delta$ mesurable. Ainsi notre installation ne permettait pas de dépasser 0,56. Lorsque la valeur de $\tan \delta$ est trop élevée, on peut cependant effectuer des mesures en plaçant en série avec l'ensemble cellule plus câble, une capacité additionnelle C_a présentant des pertes négligeables [43] (figure II, 3).

Dans ces conditions, les valeurs C'_m et $\tan \delta'$ mesurées sont reliées aux valeurs C_m et $\tan \delta$ que l'on aurait mesurées sans la capacité C_a en série par les relations :

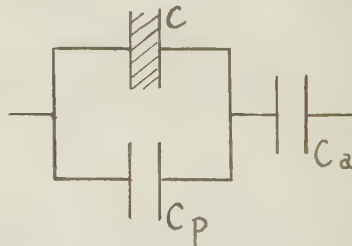


figure II, 3

$$C_m = \frac{C'_m}{1 - \frac{C'_m}{C_a}}$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta'}{1 - \frac{C'_m}{C_a}}$$

(II, 26)

Lorsque les mesures directes de C et $\operatorname{tg} \delta$ étaient possibles, nous avons pu vérifier ces relations, et nous avons utilisé cette modification chaque fois qu'elle s'est révélée nécessaire.

II, 3 - MESURES DANS LE DOMAINE DES HYPERFREQUENCES.

L'étude de la propagation d'une onde électro magnétique, dans un milieu de constante diélectrique ϵ^* et de perméabilité magnétique voisine de celle du vide, permet de connaître ϵ^* en écrivant que les champs électrique et magnétique obéissent aux équations de MAXWELL (II, 19). C'est sur cette remarque que se fonde la méthode due à Von HIPPEL [44] et que nous avons utilisée. Cette méthode a déjà été décrite par ailleurs [44], [45] et nous nous bornerons à en rappeler le principe.

Considérons une onde plane se propageant selon la direction ox , dans un milieu 1 (généralement l'air) et qui rencontre au point $x = 0$, une surface métallique plane, perpendiculaire à ox , L'onde se réfléchit totalement sur cette surface présentant dans tout ce plan un noeud de champ électrique, car le métal, conducteur joue le rôle de court-circuit. (figure II, 3).

La superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie va donner naissance à une onde stationnaire dont les minima, nuls, sont distants d'une demi-longueur d'onde.

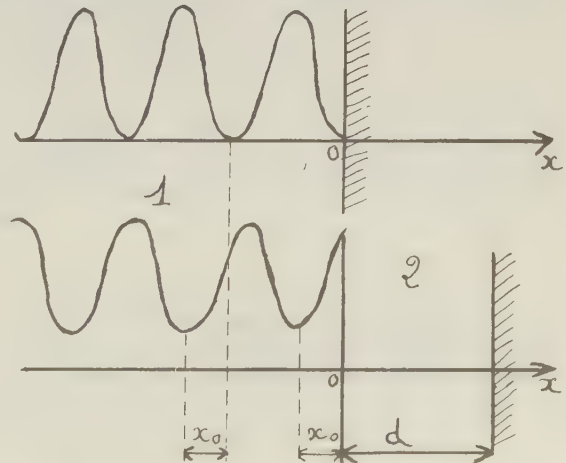


Figure II, 3

Si dans une deuxième expérience on remplace la plaque métallique par une lame à faces parallèles constituée par le milieu 2 à étudier et terminée à nouveau par une surface réfléchissante, les minima de l'onde stationnaire ne seront plus à la même place que précédemment. D'autre part, ils ne seront plus nuls par suite de l'absorption d'énergie électrique par le diélectrique.

On peut définir un taux d'ondes stationnaires s comme le rapport des modules du champ électrique minimum au champ électrique maximum d'une même onde stationnaire :

$$s = \frac{|E_{\min.}|}{|E_{\max.}|}, \quad (\text{II}, 27)$$

Soit x_0 la distance qui sépare le premier minimum de la face avant du milieu à étudier et, d , l'épaisseur de la lame. La connaissance de s , x_0 et d permettent de calculer ϵ' et ϵ'' .

Dans la pratique on n'utilise pas une onde se propageant librement. Nous avons opéré avec un guide d'onde de section rectangulaire caractérisé par une longueur d'onde de coupure λ_c (qui est égale à deux fois le plus grand côté de la section droite du guide).

La longueur d'onde de l'onde guidée dans l'air λ_1' est alors liée à la longueur d'onde en propagation libre dans l'air λ_1 par la relation :

$$\frac{1}{\lambda_1'^2} = \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \quad (\text{II}, 28)$$

Moyennant cette remarque, le facteur de propagation γ_2' de l'onde guidée dans le milieu 2 est lié à x_0 et s par relation :

$$\frac{\text{th } \gamma_2' d}{\gamma_2' d} = -j \frac{\lambda_1'}{2\pi d} \frac{s - j \text{tg } \frac{2\pi x_0}{\lambda_1'}}{1 - j s \text{tg } \frac{2\pi x_0}{\lambda_1'}} = C e^{j\xi} \quad (\text{II}, 29)$$

On peut donc calculer le module C et l'argument ξ du rapport $\frac{\text{th } \gamma_2' d}{\gamma_2' d}$

Pour passer à ϵ' et ϵ'' , il est nécessaire de connaître le facteur du propagation γ'_2 et l'on s'aperçoit que l'équation (II, 29) en γ'_2 est transcendante et admet une infinité de solutions.

Von HIPPEL [44] a édité des abaques reliant le module T et l'argument τ du produit $\gamma'_2 d$ aux nombres C et ξ calculés précédemment.

On peut alors calculer la constante diélectrique complexe du milieu 2 par la relation :

$$k_2^* = k_1^* \frac{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\gamma'_2}{2\pi}\right)^2}{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_1}\right)^2} \quad (\text{II, 30})$$

ϵ_1^* étant la constante diélectrique du milieu 1 que l'on prend égale à ϵ_0 lorsqu'il s'agit de l'air.

On obtient ainsi toute une série de valeurs de ϵ_2^* . On recommence les mesures et les calculs pour une autre longueur de cellule et parmi les deux séries de couples de valeurs $\epsilon'_2, \epsilon''_2$, il doit s'en trouver un identique pour les deux valeurs de d. C'est le seul qui ait une signification physique. Si l'on connaît une valeur approchée de ϵ'_2 on peut cependant, dans la plupart des cas, choisir sans ambiguïté le couple de valeurs correct sans avoir à effectuer une seconde mesure.

Cette dernière remarque nous a permis de réaliser un programme pour l'ordinateur I. B. M. du Centre de Calcul Automatique de l'Université de Nancy. La résolution de l'équation (II, 29) en $\gamma'_2 d$ se fait automatiquement par la méthode de Newton à 2 variables [46] à partir de la valeur approchée de $\gamma'_2 d$ calculée en prenant pour ϵ'_2 la valeur approchée connue et ϵ''_2 zéro.

D'autres méthodes ont été proposées [44], [47] qui permettent de calculer ϵ'_2 au moyen d'une équation algébrique ne présentant qu'une solution. Elles nécessitent deux mesures. L'une de ces méthodes utilise deux échantillons de longueur d et 2 d, une autre un seul échantillon mais pour lequel on fait une première mesure avec un court-circuit à son extrémité postérieure (mesure normale) et une seconde avec ce court-circuit reculé d'un quart de longueur d'onde (impédance terminale infinie) Ces méthodes nous ont été utiles dans les cas délicats.

Lorsque le diélectrique constituant le milieu 2 présente une constante diélec-

trique élevée et de fortes pertes, la méthode de Von HIPPEL, pour être encore précise, nécessite l'emploi d'échantillons de faible épaisseur. L'erreur relative sur d devient alors importante, ce qui compromet la précision attendue.

Pour des valeurs encore plus élevées de ϵ' et ϵ'' , il peut arriver que l'onde incidente ait une amplitude négligeable en arrivant sur le court-circuit qui termine l'échantillon. Les valeurs de x_0 et de s sont alors indépendantes de d et BOYER [48] a montré que dans ces conditions le calcul du ϵ^* se simplifie. Avec une bonne approximation, on a alors :

$$\left. \begin{aligned} k' &= (1 - p^2) \left(\frac{1}{s^2} - 1 \right) + 1 \\ k'' &= -2 (1 - p^2) \frac{t}{s^3} \end{aligned} \right\} \quad (II, 31)$$

avec
$$p = \frac{\lambda_1}{\lambda_c} \quad \text{et} \quad t = \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda'_1}$$

Cette méthode nous a permis d'effectuer des mesures sur des produits très conducteurs.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX PREPARATION DES PRODUITS

III, 1 - MESURES EN BASSES FREQUENCES.

1- 1 Le pont de mesure et ses accessoires.

La plupart des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences ont été faites à l'aide d'un pont de SCHERING, type 716 C de la GENERAL RADIO Co., auquel étaient adjoints un générateur basse fréquence type 1302 A et un amplificateur détecteur de zéro type 1231 B du même constructeur. Cette installation permet de faire des mesures de capacité et d'angle de perte de 50 Hz à 100 kHz, entre 100 et 1150 pf et pour des valeurs de $\tan \delta$ ne dépassant pas 0,56.

1- 2 Les cellules de mesure en basses fréquences.

Nous avons utilisé essentiellement deux types de cellule pour effectuer nos mesures en basses fréquences.

- **Cellule n° 1** : La première cellule est constituée par un condensateur cylindrique étanche (figure III, 1) pouvant tenir un vide de 10^{-3} mm de mercure pendant plusieurs jours.

Cette cellule ne peut pas être remplie sous vide et a été utilisée pour étudier les propriétés des oxydes de faible aire spécifique sur lesquels on n'effectue pas d'adsorption. La jonction de la cellule au pont se fait au moyen d'un câble coaxial.

La capacité utile de la cellule, mesurée par étalonnage au cyclohexane à 22° C, est de 38,9 pf.

- **Cellule n° 2** : Cette cellule a été utilisée pour les mesures de constante diélectrique lors de l'adsorption des gaz, au voisinage de la température ordinaire (figure III, 2).

Les parties métalliques forment encore un condensateur cylindrique mais celui-ci vient se placer une partie en verre " Pyrex " faite de deux cylindres concentriques soudés entre eux à la base et c'est à l'intérieur de cette enveloppe que vient se loger la substance à étudier. De cette façon, seule la partie en verre est astreinte à tenir le vide, ce qui est réalisé aisément. Du point de vue électrique, une telle cellule est équivalente à plusieurs condensateurs en série dont les diélectriques respectifs sont l'air, le verre et la substance à étudier. Les mesures sont ainsi rendues possibles sur notre pont de mesure, selon la remarque faite au chapitre II, 2, les produits étudiés pouvant présenter de très fortes pertes.

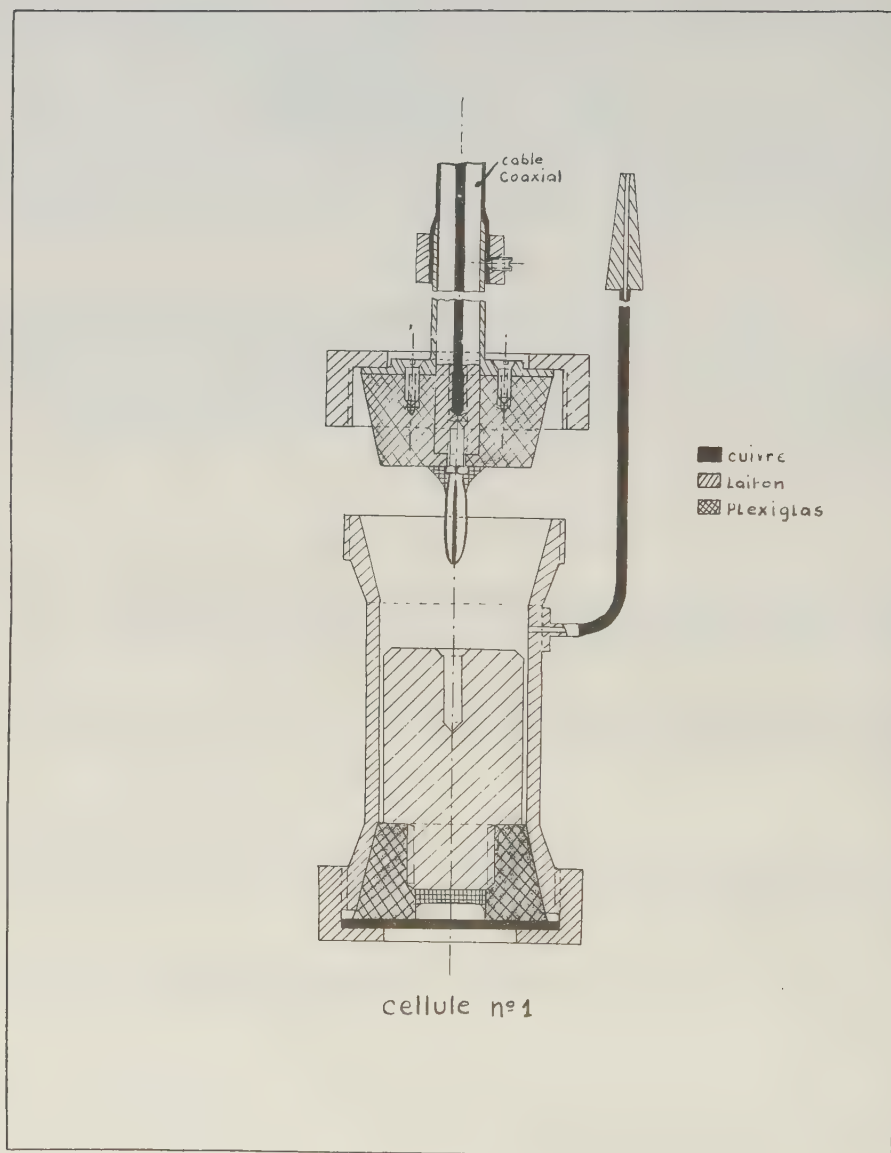


figure III, 1

cellule n°2
(schéma de principe)

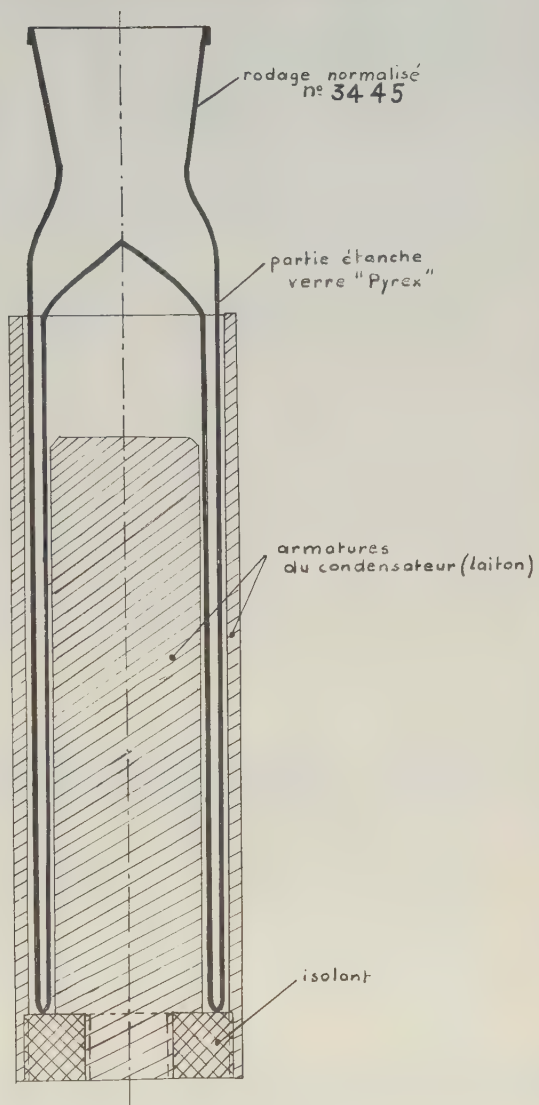
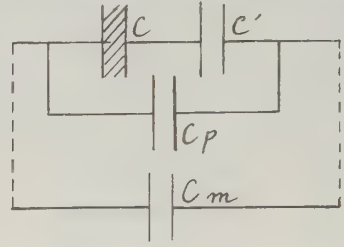


figure III, 2

L'ensemble de la cellule est donc équivalent à deux condensateurs en série l'un, de capacité à vide C_o , servant aux mesures, et l'autre de capacité C' , regroupant tous les condensateurs fixes. Le tout est en parallèle avec la capacité parasite C_p . On mesure la capacité totale C_m (figure III, 3).

figure III, 3



Dans un premier temps, on mesure C_{m_o} capacité de l'ensemble cellule vide plus câble. On trouve une valeur :

$$C_{m_o} = C_p + \frac{C_o C'}{C_o + C'} \quad (\text{III, 1})$$

d'où

$$C_o = \frac{(C_{m_o} - C_p) C'}{C' - (C_{m_o} - C_p)} \quad (\text{III, 2})$$

Lorsque la cellule est remplie d'une substance de constante diélectrique ϵ' , la valeur capacité C_o est remplacée par $C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_o} C_o$ et on mesure C_m avec la relation :

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_o} C_o = k' C_o = \frac{(C_m - C_p) C'}{C' - (C_m - C_p)} \quad (\text{III, 3})$$

$$\text{d'où} \quad (k' - 1) C_o = C'^2 \frac{(C_m - C_p) - (C_{m_o} - C_p)}{[C' - (C_{m_o} - C_p)] [C' - (C_m - C_p)]} \quad (\text{III, 4})$$

$$\text{et} \quad (k' - 1) = \frac{C'^2}{C_o} \frac{(C_m - C_{m_o})}{[C' - (C_{m_o} - C_p)] [C' + C_p - C_{m_o} - (C_m - C_{m_o})]} \quad (\text{III, 5})$$

En posant :

$$A = \frac{C'^2}{C_o [C' - (C_{m_o} - C_p)]}$$

$$B = C' - C_{m_o} + C_p \quad (\text{III, 6})$$

$$\Delta C = C_m - C_{m_o}$$

Il vient :

$$k' = 1 + A \frac{\Delta C}{B - \Delta C} \quad (\text{III, 7})$$

De même, en remarquant que les pertes dues au câble de liaison et au verre de la cellule sont toujours bien inférieures aux pertes du produit étudié et que les valeurs de $\text{tg} \delta$ mesurées pour l'ensemble de la cellule ne dépassent pas 5.10^{-2} , on obtient pour k'' :

$$k'' = \frac{AB \cdot \Delta (C \text{ tg } \delta)}{(B - \Delta C)^2} \quad (\text{III, 8})$$

où

$$\Delta (C \text{ tg } \delta) = C_m \text{ tg } \delta_m - C_{m_o} \text{ tg } \delta_{m_o} \quad (\text{III, 9})$$

$\text{tg} \delta_{m_o}$ et $\text{tg} \delta_m$ étant les valeurs de $\text{tg} \delta$ mesurées pour l'ensemble du câble et de la cellule, respectivement vide et remplie de la substance. Le second terme de la différence (III, 9) pourrait d'ailleurs souvent être négligé devant le premier.

Les capacités qui interviennent dans l'expression des constantes A et B ne peuvent pas être atteintes directement. Nous avons donc procédé à la détermination de leurs valeurs en effectuant des mesures sur la cellule remplie de liquides de constante diélectrique bien connue.

Nous avons utilisé comme liquides étalons :

- le mercure, qui, affecté d'une constante diélectrique infinie, permet de con-

naître directement le facteur B.

- le cyclohexane qu'on peut avoir très pur et exempt de corps polaires (dont l'eau) en le desséchant sur du gel de silice.

Les valeurs des constantes ainsi déterminées ont été testées en faisant des mesures sur d'autres liquides purs : benzène, 1-2 dichloréthane, chlorobenzène, acétone ; et les résultats étaient en très bon accord avec les valeurs données par les tables (l'écart était généralement inférieur à 1 %), compte tenu du fait qu'il est parfois difficile d'obtenir des produits parfaitement anhydres. Les valeurs obtenues pour A et B sont portées dans le tableau III, 1, ci-dessous.

TABLEAU III, 1

Valeurs des Constantes A et B pour la cellule n° 2

F kHz	A	B _{pf}
0, 1	2, 004	64, 60
0, 2	2, 003	64, 32
0, 5	2, 002	64, 10
1	2, 001	63, 93
2	2, 000	63, 77
5	1, 998	63, 60
10	1, 997	63, 45
20	1, 994	63, 35
50	1, 991	63, 18
100	1, 987	63, 05

A coté des avantages signalés plus haut : étanchéité excellente et large domaine d'utilisation en $\text{tg } \delta$, cette cellule présente certains inconvénients :

- la mesure de k'' est assez peu précise pour les faibles valeurs de cette constante à cause des approximations faites pour établir la relation (III, 8). Une telle éventualité ne s'est présentée que très rarement lors de l'étude qui suit.

- il est très difficile de définir le tassement des produits pulvérulents dans la partie utile de la cellule et par conséquent, il n'est pas possible de faire des mesures absolues de k' et k'' sur ces produits. C'est pourquoi nous ne nous attacherons qu'aux variations de ces constantes lors de l'adsorption des gaz par le produit à étudier, en faisant l'hypothèse que le tassement de ce produit ne varie pas au cours de l'opération,

- enfin, il est nécessaire d'étuver plusieurs heures à 120° la partie de verre qui se loge entre les armatures métalliques après chaque nettoyage car la présence de solvants adsorbés sur ses parois modifie ses caractéristiques électriques.

I, 2 - MESURES EN HYPERFREQUENCES.

Le banc de mesures.

Les mesures en hyperfréquences ont été réalisées avec un banc de mesures de type classique en guide d'onde normalisé, comportant (figure III, 4) :

- Un **générateur** d'ondes électromagnétiques de fréquence désirée qui est un simple tube : Klystron ou Carcinotron alimenté par une installation indépendante. La stabilité en fréquence et en puissance des Klystrons a été améliorée par le dispositif mis au point par ROUQUIE [49] :
- Un **ondemètre** à cavité permettant des mesures de fréquence.
- Deux **atténuateurs** destinés à isoler l'ondemètre et à diminuer la puissance de l'onde réfléchie avant qu'elle atteigne la source.
- Une **ligne de mesure** constituée par un morceau de guide fendu longitudinalement sur sa face supérieure. Un chariot dont les déplacements sont repérés par un vernier, porte une petite antenne entrant par la fente dans le guide où elle explore le champ électrique. Les déplacements de cette sonde le long du guide peuvent être de plusieurs longueurs d'onde. Elle est reliée à un cristal détecteur, et la tension détectée est lue sur un microvoltmètre. La connaissance de la fonction qui relie la tension lue à l'intensité du champ électrique permet de connaître en tous points de l'axe du guide le module du champ électrique E et par conséquent, d'étudier le profil de l'onde stationnaire.
- La **cellule de mesure** constituée par un morceau de guide d'onde contenant la poudre à étudier et fermé sur sa face avant par une fenêtre de mica dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 0,1 mm, alors que par l'autre extrémité entre un piston de court-circuit qui comprime la poudre dans l'espace laissé libre.

L'étude dans un domaine étendu de fréquence (9 000 - 33 000 MHz) nécessite l'emploi de plusieurs types de guides ; de façon que les dimensions de leur section droite soient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde correspondante ; donc de plusieurs installations (voir tableau III, 2).

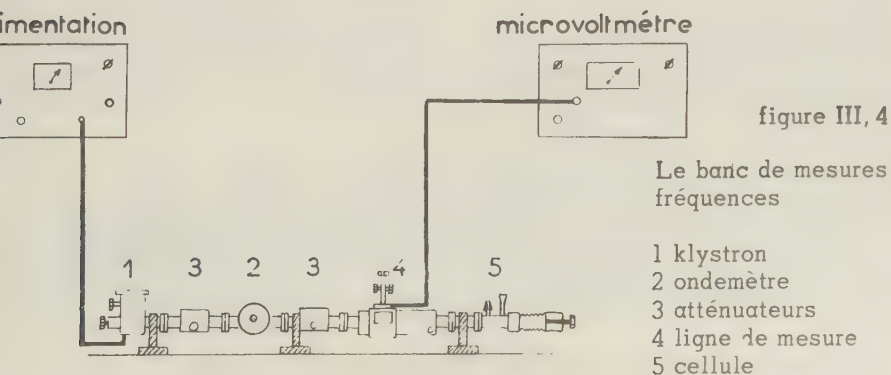


TABLEAU III, 2

Fréquence MHz	Source	Guide	Domaine
8 600 - 12 400	Carcinotron CO 42 n° 45	RG 52 U	3 cm
12 400 - 18 000		RG 91 U	2 cm
vers 9. 000	Klystron 2 K 25	RG 52 U	3 cm
vers 10. 000	Klystron QK 414	RG 52 U	3 cm
vers 19. 000	Klystron 2 K 33	RG 53 U	1, 25 cm
vers 32. 500	Klystron KL 2 T 1	RG 96 U	8 mm

La cellule utilisée pour suivre par voie diélectrique (vers 10 000 MHz) l'adsorption des gaz, a été réalisée au Laboratoire en guide RG 52 U. Elle peut tenir un vide de 10^{-3} mm de mercure sans pompage pendant plusieurs jours et peut être remplie de la poudre à étudier sous vide, au moyen d'un piston de court-circuit mobile à l'intérieur du guide. Elle est très voisine de celle utilisée par POTHIER [50] et n'en diffère que par le système permettant le déplacement du court-circuit. Nous avons utilisé une vis micrométrique dont les déplacements sont repérés sur un vernier (figure III, 5). Ce dispositif permet notamment, lorsque la poudre que l'on étudie s'agglomère dans la cellule pour former un parallélépipède compact, ce qui était le cas, de reculer le piston de court-circuit d'un quart de longueur d'onde et de faire ainsi une deuxième mesure conduisant à des calculs de k^* plus simples ainsi qu'il l'a été exposé au chapitre II.

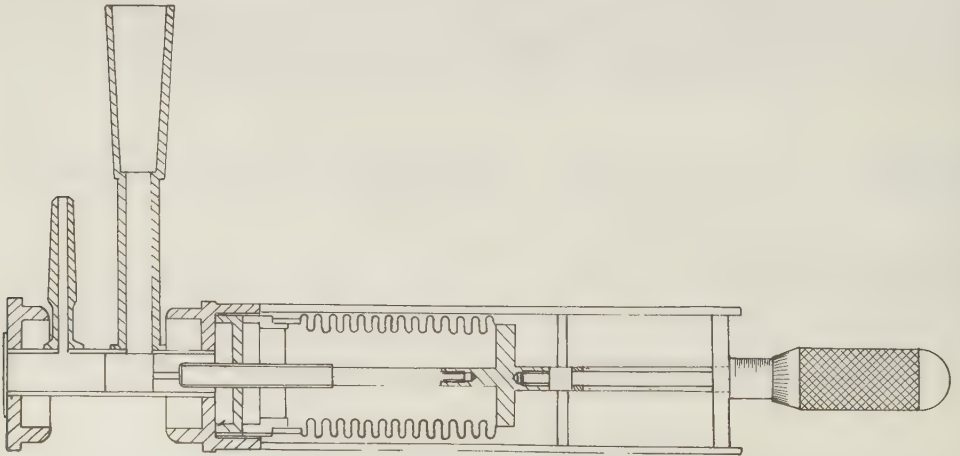


figure III, 5 Schéma de la cellule de mesures à 10.000 MHz

III, 3 - DISPOSITIF THERMOSTATIQUE.

Des mesures de constante diélectrique en basses fréquences à température variable s'étant avérées nécessaires pour étudier certains phénomènes, un dispositif thermostatique a été construit afin de maintenir la cellule 1 à des températures stables, connues et généralement inférieures à la température ambiante.

Ce dispositif permet d'obtenir des températures fixes entre -50°C et la température ambiante avec une précision et une stabilité meilleures que $0,1^{\circ}\text{C}$.

Son principe est le suivant : un vase de Dewar, d'une capacité de 6 litres environ, contient de l'alcool qui sert de fluide de contact. La température de ce bain : rendue homogène par un système d'agitation, est repérée à l'aide d'un thermomètre à pression de vapeur d'anhydride sulfureux dont la branche de référence est ouverte à l'atmosphère. Entre -50°C et 0°C , la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux passe de 60 mm Hg à plus de 800 mm Hg. Un système de contact électrique dans la branche de référence relié à un relai déclanche, lorsque le contact s'établit, la fermeture de l'électrovanne ce qui a pour effet de provoquer la circulation de l'air liquide dans le serpent de réfrigération du bain jusqu'à ce que la température choisie soit rétablie. La grande inertie calorifique du bain (6 litres d'alcool) et la sensibilité du thermomètre (à -30° une variation de $0,1^{\circ}\text{C}$ provoque une variation de pression d'environ 2 mm de mercure) sont à l'origine des bonnes performances du dispositif. C'est encore cette inertie qui fait que même vers 0°C , on peut utiliser l'air liquide comme fluide de réfrigération en remplaçant le système thermométrique précédent par un simple thermomètre "Vertex".

III, 4 - PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS D'OXYDE DE NICKEL.

Nous avons étudié plusieurs échantillons d'oxyde de nickel, pur ou contenant d'autres oxydes.

L'oxyde pur a été obtenu par décomposition thermique de nitrate, de qualité Analar (HOPKIN & WILLIAMS) ou de carbonate basique de nickel chimiquement pur (RIEDEL de HAEN).

Les solutions solides dans l'oxyde de nickel d'autres oxydes (Li_2O ; Cr_2O_3) ont été obtenues par décomposition d'un mélange des nitrates correspondants. Ces mélanges étaient préparés à la composition désirée à partir de solutions titrées.

Les solutions de nitrate de nickel étaient dosées par la méthode gravimétrique à la diméthyl-glyoxime. Celles de nitrate de lithium étaient obtenues en dissolvant une quantité connue de carbonate de lithium, préalablement desséché à l'étuve à 120° pendant 24 heures, dans un léger excès d'acide nitrique pour analyses. Les solutions de nitrate chrome étaient dosées par la méthode classique : oxydation en bichromate et dosage par le sulfate ferreux.

Ces mélanges étaient ensuite évaporés au bain de sable et les cristaux obtenus étaient fondus avant le remplissage de la nacelle de silice qui servait à la décomposition, afin d'éviter les éventuelles inhomogénéités de cristallisation.

Tous ces échantillons préparés à partir de nitrate l'ont été en quantité suffisante de façon à pouvoir effectuer la totalité de nos mesures sur un même produit. Pour ce faire, nous faisons subir aux nitrates une première décomposition en élevant progressivement la température du four dans lequel était placée la nacelle de 100 à 400° C pendant 2 heures et en maintenant cette dernière température pendant 2 heures à nouveau. Les vapeurs nitreuses qui s'échappaient étaient balayées par un courant d'air sec et recueillies dans deux barboteurs en série contenant une solution concentrée de soude. L'oxyde résultant de cette opération était recueilli et lorsqu'une quantité suffisante était préparée, le produit obtenu était mélangé puis broyé au mortier d'agate avant de subir un recuit à température variable.

Pendant toutes les opérations à haute température, les produits étaient placés dans des récipients en silice. La durée des opérations a été déterminée expérimentalement pour que les résultats soient les plus reproductibles.

TABLEAU III, 3
Caractéristiques des Echantillons Etudiés

n°	Composition	Point de départ	Préparation
I	Ni _{0,9992} O	Nitrate	- recuit 6 h à 400°
II	Ni _{1-x} O	—	- — 6 h à 640°
III	Ni O	—	- — 6 h à 900°
IV	Ni O	—	- recuit 6 h à 1000° sous azote, refroidi lentement.
V	Ni O	—	- IV irradié (10^{16} neutrons/cm ²),
VI	Ni _{1-x} O	Carbonate	- préparé à l'air 6 h à 300°, dégazé 4 h à 370° C.
VII	Ni O	—	- préparé sous vide par chauffage, 6 h à 200°, 1 h à 250°, 1 h à 200° (*)
VIII	Ni O + 1 at. % Cr ³⁺	Nitrate	- recuit 6 h à 1000° sous azote.
IX	Ni O + 0,2 at. % Li ⁺	—	- recuit 6 h à 900°.
X	Ni O + 0,3 at. % Li ⁺	—	—
XI	Ni O + 0,5 at. % Li ⁺	—	—
XII	Ni O + 1 at. % Li ⁺	—	—

(*) Chauffé à 600°, cet oxyde libère encore de petites quantités d'eau et de gaz carbonique.

Les produits étudiés ont été caractérisés par leur figure de diffraction des rayons X, par la méthode de DEBYE et SCHERRER.

Les échantillons sur lesquels ont été faites des mesures d'adsorption des gaz ont également été caractérisés par leur aire spécifique mesurée par la méthode de BRU-NAUER, EMMETT et TELLER en traçant les isothermes d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU III, 4
Aire spécifique en m^2/g des échantillons

I	19, 3
VI	52, 7
VII	295

Cette méthode a été utilisée comme test pour vérifier la reproductibilité de la préparation de l'oxyde VII qu'il était nécessaire de préparer avant chaque utilisation. Les deux mesures ont donné 296 et 295 m^2/g . Un autre test, la reproductibilité des isothermes de chimisorption de l'oxygène, s'est également révélé très bon.

Les gaz qui ont servi aux adsorptions sont les gaz commerciaux vendus par l' " AIR LIQUIDE " , auxquels nous avons fait subir une dernière purification.

L'oxygène 99,98 (teneur $\geq 99,98\%$) était condensé à -195° et distillé deux fois en éliminant à chaque fois les têtes et queues de distillation.

L'oxyde de carbone 99,5 (teneur $\geq 99,5\%$) a été admis après passage dans deux pièges à -195° afin de condenser les dernières traces éventuelles de métaux carbonyles ou d'eau.

L'anhydre carbonique 99,99 (teneur $\geq 99,99\%$) condensé à -195° , a subi une double distillation comparable à celle de l'oxygène.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL PUR OU CONTENANT DES CATIONS ETRANGERS

IV, 1 - PROPRIETES DIELECTRIQUES DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES.

1- 1 Introduction.

Les imperfections cristallines dans les solides ioniques peuvent conduire à une absorption diélectrique du type DEBYE, qui apparaît en basses fréquences [5].

Cette absorption se manifeste par une variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à laquelle a été effectuée la mesure. On montre que cette variation peut être représentée par [51] :

$$\epsilon' = (\epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}) \quad (IV, 1)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Dans ces relations, ϵ_s et ϵ_{∞} sont les valeurs de la constante diélectrique à des fréquences respectivement nulle et infinie, ω est la fréquence angulaire du champ électrique et τ une grandeur homogène à un temps appelée **temps de relaxation**. Les relations (IV, 1) représentent le cas idéal où ce temps de relaxation est unique. Dans les cas concrets, le phénomène peut être légèrement compliqué par la présence de plusieurs temps de relaxation.

On s'aperçoit que lorsque la fréquence augmente, ϵ' décroît tandis que ϵ'' passe par un maximum qui est atteint quand le produit $\omega \tau = 1$. On peut donc introduire une fréquence caractéristique du phénomène :

$$F_c = \frac{1}{2 \pi \tau} \quad (IV, 2)$$

Ce phénomène est très général. On l'observe avec des substances dotées d'un moment dipolaire, à l'état liquide ou solide. Il apparaît également avec des solides ioniques depuis les halogénures alcalins [52] à [56] contenant généralement comme im-

puretés des ions de valence supérieure à un, jusqu'aux oxydes présentant des écarts à la stoechiométrie : ZnO [57], les oxydes d'uranium [58], de fer [59], Cu_2O [55], [60], Mn_2O_3 et MnO_2 [61]. On le rencontre chaque fois que des dipôles électriques peuvent s'orienter sous l'action d'un champ électrique dans un milieu à caractère " visqueux " (d'où le phénomène de relaxation).

Dans le cas des solides ioniques et des halogénures alcalins en particulier, on interprète le phénomène en faisant intervenir les dipôles résultant de l'association de deux lacunes, l'une anionique, l'autre cationique, ou encore d'un ion impurité (de valence différente de celle de l'ion qu'il remplace) et d'une lacune ionique adjacente, induite par cette impurité. Ces " complexes dipolaires " peuvent s'orienter sous l'influence d'un champ électrique appliqué, par déplacement de lacunes ou d'ions voisins. Ces complexes peuvent également être dissociés, lorsque les deux partenaires n'occupent plus des sites adjacents. LIDIARD [62] a développé une théorie dans laquelle il montre que les complexes non dissociés conduisent à une absorption dipolaire, alors que les complexes dissociés sont à l'origine de la conductibilité.

La fréquence caractéristique F_c dépend de la température absolue T selon une loi de la forme :

$$F_c = A e^{-U/kT} \quad (IV, 3)$$

où A est une constante (fréquence propre de vibration du réseau), k la constante de BOLTZMANN, et U une **énergie d'activation** du phénomène. La courbe reliant $\log F_c$ à $\frac{1}{T}$ est donc une droite de pente $-U$.

Quelques fois, on remplace F_c par F'_c , fréquence à laquelle apparaît le maximum de $\tan \delta$ au lieu de celui de ϵ'' . On voit immédiatement que ces deux grandeurs sont proportionnelles :

$$F'_c = F_c \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}} \quad (IV, 4)$$

F'_c varie donc en fonction de la température avec la même énergie d'activation que F_c , dans la mesure où les variations de $\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$ sont faibles.

Cette énergie d'activation peut être représentée par la hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir le dipôle pour s'orienter et dans le cas des solides, elle nous renseigne sur les énergies mises en jeu dans les déplacements ioniques. Le phénomène d'absorption dipolaire DEBYE joue donc un rôle important dans les études sur l'état solide et FREYMAN [5] fait remarquer qu'il constitue une " spectroscopie à l'état solide " particulièrement sensible aux défauts de structure.

I - 2 Résultats expérimentaux.

La figure IV, 1 montre les variations de la constante diélectrique de l'oxyde I, à 22° C, dégazé 4 heures à 400°. L'oxyde seul présente déjà une singularité dans les variations de k'' qui fait penser à une absorption dipolaire DEBYE à laquelle s'ajoutent des pertes importantes qui décroissent rapidement avec la fréquence, dues à une conductibilité. Le phénomène devient particulièrement net lorsqu'on a absorbé un gaz donneur d'électrons (CO) sur l'oxyde qui atténue cette conductibilité.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence de la température sur cette absorption, à l'aide du montage décrit au chapitre III, en utilisant la cellule n° 1. Cependant, du fait des caractéristiques de cette cellule, qui ne peut être remplie sous vide, et comme l'oxyde I présente une aire spécifique relativement grande (qui rend ses propriétés diélectriques très sensibles aux gaz absorbés ainsi que le montre la figure IV, 1), nous avons utilisé un échantillon recuit 6 heures à 640° en présence d'air (oxyde II), dont l'aire spécifique et les pertes diélectriques sont beaucoup plus faibles et qui permet donc des mesures plus faciles.

Cette étude a révélé que la fréquence caractéristique de la bande variait avec la température avec une énergie d'activation de $0,35 \pm 0,02$ eV (figure IV, 2).

Les mesures portant sur l'oxyde III, recuit 6 heures à 900° dans l'air, redonnent la même énergie d'activation (figure IV, 2).

Les échantillons d'oxyde dopé au lithium présentent de fortes pertes qui masquent le phénomène s'il existe. En revanche, l'oxyde VIII, contenant des ions Cr^{3+} dans la proportion de 1 % et recuit sous azote à 1000°, révèle une bande d'absorption dont l'énergie d'activation a été trouvée égale à $0,38 \pm 0,02$ eV. (figure IV, 3).

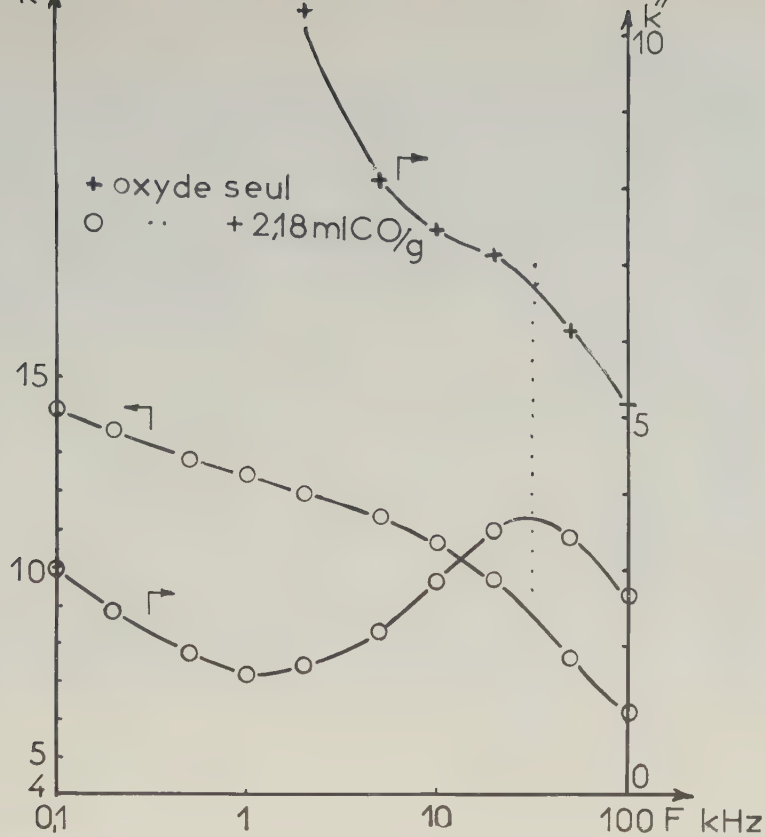


figure IV, 1

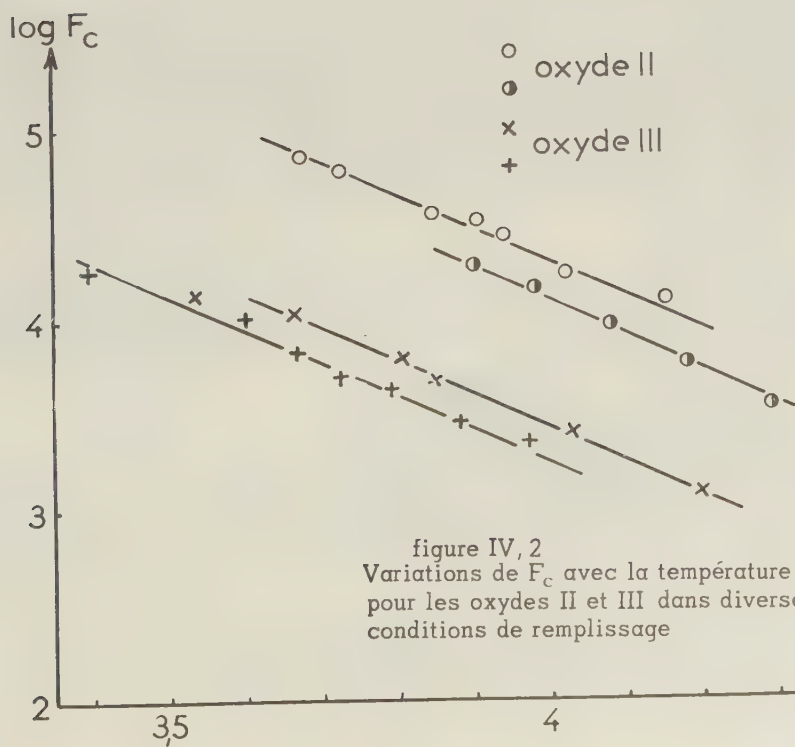


figure IV, 2
Variations de F_c avec la température
pour les oxydes II et III dans diverses
conditions de remplissage

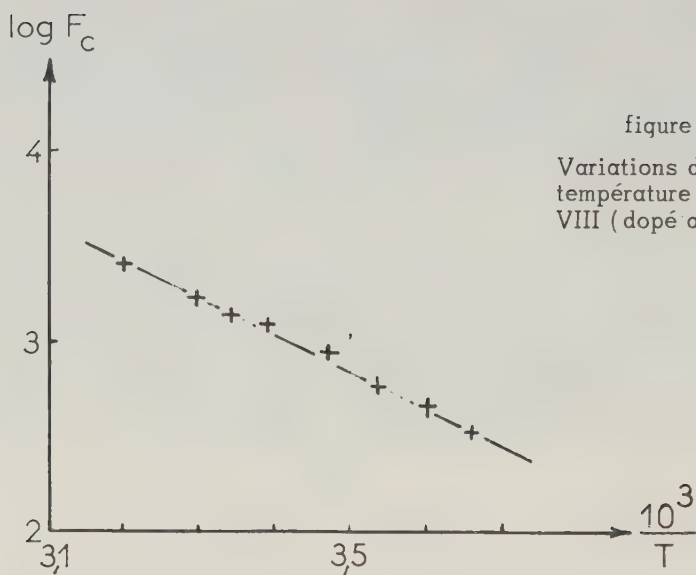


figure IV, 3
Variations de F_c avec la
température pour l'oxyde
VIII (dopé au chrome)

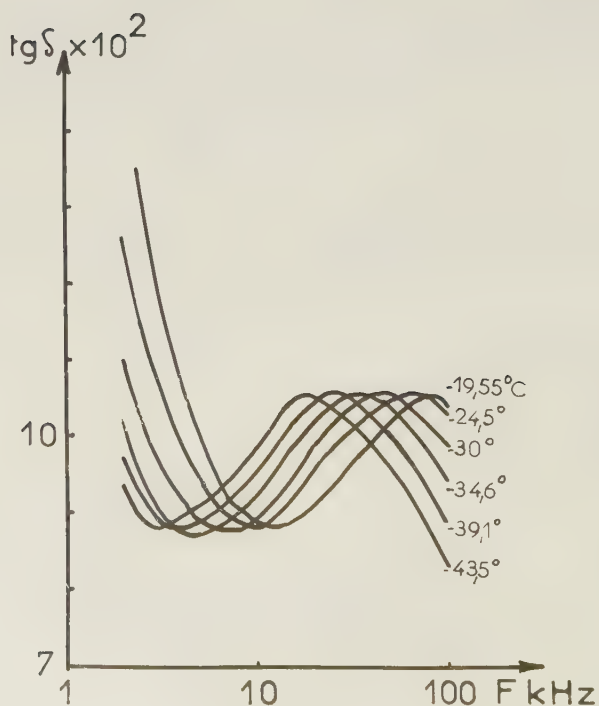
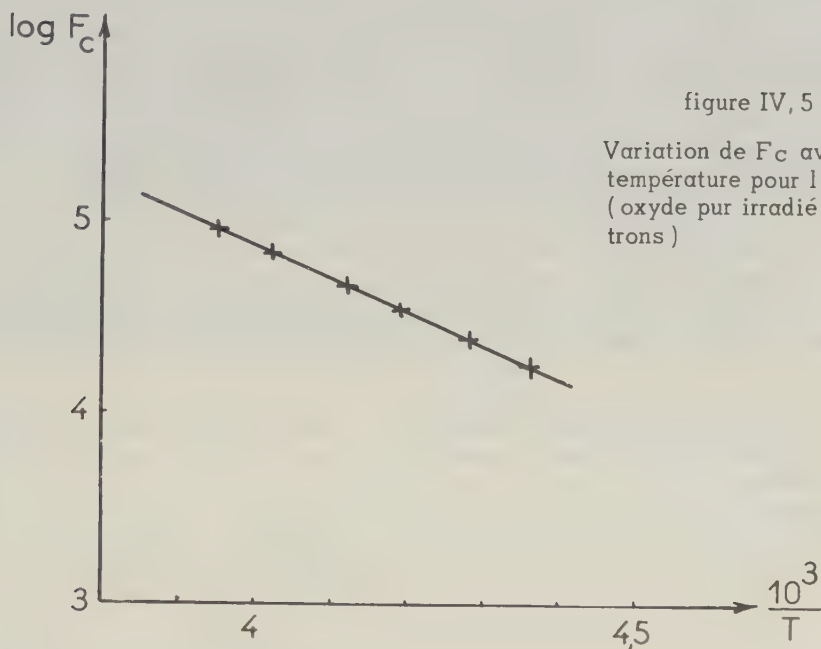


figure IV, 4
déplacement de la ban-
de d'absorption avec la
température
(oxyde V)

Si l'oxyde pur a été recuit sous azote à 1000° et refroidi lentement dans la même atmosphère (oxyde IV), on n'observe pas d'absorption mesurable dans le domaine accessible par l'expérience ($0,1$ à 100 KHz ; -50 à $+30^{\circ}$ C). Une partie de cet échantillon a alors été soumise à un flux de neutrons thermiques de 10^{16} neutrons / cm^2 (oxyde V). Une bande est à nouveau observée (figure IV, 4) et son énergie d'activation se révèle être exactement celle que l'on a trouvée pour les oxydes II et III : $0,35$ eV (figure IV, 5).



I-3 Interprétation de ces Résultats.

Le domaine de fréquences dans lequel se produit le phénomène, et la valeur de l'énergie d'activation mesurée, rendent les résultats obtenus tout à fait comparables à ceux que l'on trouve dans la littérature pour d'autres oxydes de métaux de transition [59], [60], [61], ainsi que pour les halogénures alcalins contenant des impuretés divalentes.

Dans le cas de l'oxyde pur, un ion Ni^{3+} peut être considéré comme une impureté et les dipôles pourraient être les associations lacune - Ni^{3+} . Mais si dans le cas d'un halogénure alcalin on n'imagine guère d'autres processus d'orientation du dipôle que celui qui fait intervenir un déplacement d'ions, dans le cas présent cette orientation peut très bien intervenir par sauts d'un électron d'un ion Ni^{2+} à ion Ni^{3+} ce qui revient à la migration de l'impureté sans déplacement d'ion.

L'expérience avec l'oxyde dopé aux ions Cr^{3+} semble pourtant faire opter pour un mécanisme ionique. En effet, la très faible conductibilité électrique d'un tel

oxyde ne permet pas d'envisager des transterts électroniques d'ions Ni^{2+} à des ions Cr^{3+} . La différence d'énergie d'activation des deux bandes 0,35 à 0,38 eV, s'expliquerait ici par une contraction du réseau cristallin, due à la taille plus petite de l'ion Cr^{3+} (0,64 Å contre 0,78 Å pour Ni^{2+} selon GOLDSCHMIDT). Cette contraction élèverait la barrière de potentiel qui gouverne le déplacement des ions. Elle est visible sur un diagramme de Rayon X (Méthode des poudres de DEBYE-SCHERRER) et en prenant pour valeur du paramètre cristallin de NiO 4,172 Å, on la trouve égale à 0,004 Å. Cette variation est faible mais très nette : nous avons retrouvé la même valeur en considérant plusieurs raies du diagramme.

D'autre part, il a été montré que les lacunes électroniques participant à la conductibilité électrique de NiO ont une très faible mobilité [11]. On considère généralement que ces lacunes sont dissociées de la lacune ionique ; les autres, plus nombreuses, ne jouant aucun rôle dans la conductibilité électronique. Or ce sont justement ces dernières qui interviennent dans les complexes dipolaires envisagés précédemment et il est permis de penser que leur mobilité doit être encore plus faible. Cela rend possible un déplacement ionique au lieu d'un simple déplacement électronique.

Enfin, un calcul utilisant les données de nos mesures donne au terme pré-exponentiel A de la relation IV, 3, un ordre de grandeur de 10^{11}s^{-1} . Cette valeur peut être comparée à une fréquence propre de vibration du réseau.

L'irradiation aux neutrons thermiques peut provoquer les défauts nécessaires à l'apparition de cette bande comme c'est le cas dans le fluorure de lithium [63], [64]. Cependant, ce solide irradié présente une deuxième bande à plus haute fréquence et il ne nous a pas été possible de l'observer avec l'oxyde de nickel. Nous ne pouvons pas malgré cela conclure à son absence, compte tenu du faible domaine de fréquence et de température que notre installation permet de couvrir.

Les expériences réalisées mettent donc en évidence une bande d'absorption dipolaire DEBYE en basses fréquences, et nous pensons avoir montré que son origine se trouvait dans les défauts ioniques de l'oxyde de nickel.

IV, 2 - ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'OXYDE DE NICKEL DANS LE DOMAINE DES HYPERFREQUENCES.

2- 1 Résultats expérimentaux.

Des mesures de constante diélectrique complexe, dans le domaine des hyperfréquences (10 000 - 33 000 MHz) ont été réalisées sur des échantillons d'oxyde pur contenant des quantités variables d'ions étrangers (Cr^{3+} et Li^{+}).

Nous avons tout d'abord vérifié qu'après un dégazage sous vide à 400° pendant 4 heures, on n'observait aucune variation des grandeurs mesurées, à la précision des mesures près et que celles-ci soient effectuées l'échantillon étant sous vide ou à l'atmosphère. Elles ont donc été réalisées dans ce dernier cas pour des raisons de commodité évidentes.

Si l'addition d'ions Cr^{3+} à l'oxyde de nickel ne provoque aucune variation notable de sa constante diélectrique dans le domaine de fréquences auquel nous nous intéressons maintenant, on peut constater que k' , et surtout k'' , sont sensibles à la présence d'ions Li^+ dans le réseau et augmentent lorsque la teneur en impureté augmente (figure IV, 6). Ces mesures montrent donc que la constante diélectrique en hyperfréquences dépend des défauts électroniques de l'oxyde.

Nous avons également porté sur la figure IV, 6 les points représentatifs relatifs à l'oxyde I, de formule $\text{Ni}_{0,9992}\text{O}$, à l'abscisse correspondant à la teneur en lithium équivalente (0,16 atomes de Li %). On remarque que si pour k' le point se place bien sur la courbe ($k' = 2,60$), il n'en va pas de même pour k'' qui, nous l'avons dit, varie beaucoup plus rapidement. Nous avons trouvé la valeur de 0,155 au lieu de 0,5. Cet écart dépasse largement l'imprécision des mesures. Il peut être imputé en partie à l'état physique des cristaux, certainement beaucoup plus imparfaits dans le cas de l'oxyde I, préparé à 400° , que ceux qui ont été obtenus par recuit prolongé à 900° (les clichés de Rayons X le prouvent). Par ailleurs, la répartition des défauts électroniques dans les solutions solides peut être plus homogène que dans l'oxyde I. Enfin, si l'on a tout lieu de croire que, du point de vue chimique, deux ions Li^+ ont un effet identique à une lacune de nickel, rien ne prouve qu'il en soit de même du point de vue électronique. On peut même admettre que deux ions Li^+ perturbent moins le réseau qu'une lacune : ils ont la même taille que les ions Ni^{2+} (0,78 Å selon GOLDSCHMIDT) et provoquent des lacunes électroniques qui peuvent être mieux dispersées dans le réseau.

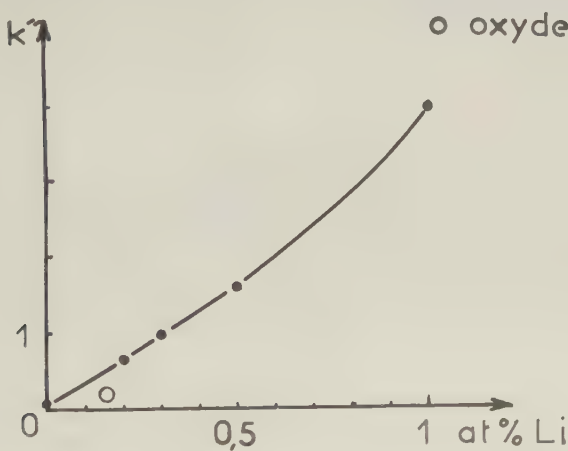
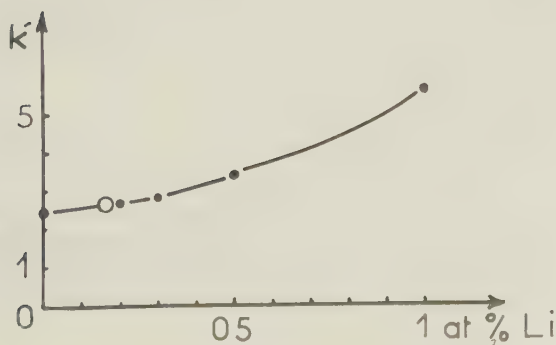


figure IV, 6

Variations de k' et k''
en fonction de la teneur
en lithium à 10 000 MHz



Si l'on s'intéresse maintenant à la variation en fonction de la fréquence de k' et k'' pour un échantillon donné, on remarque une dispersion diélectrique assez anormale. En effet, en ce qui concerne l'oxyde XI (0,5 atomes Li %), k' décroît de 3,4 à 2,8 et k'' de 1,6 à 0,77 lorsque la fréquence varie de 10 000 à 32 300 MHz (figure IV,7). De plus, cette dispersion est d'autant plus accentuée que la teneur de l'oxyde en lithium est plus importante.

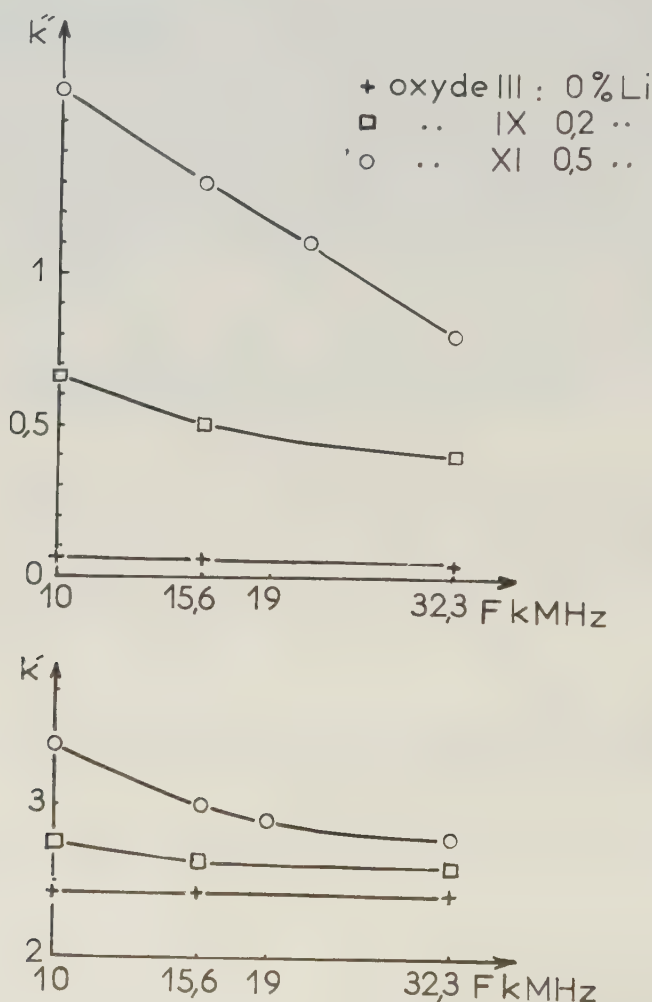
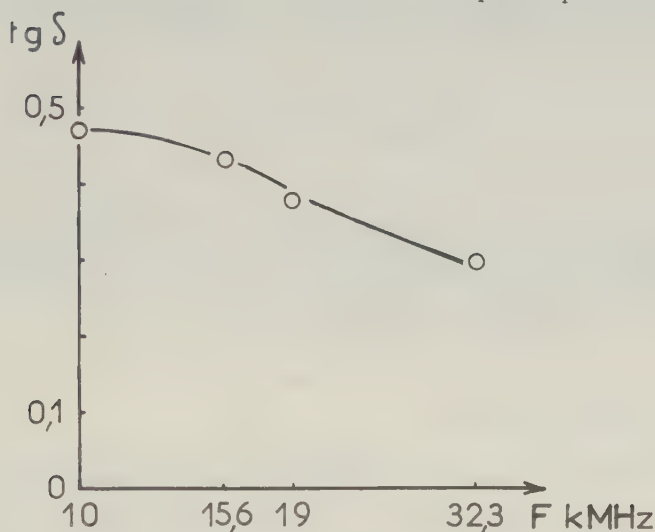


figure IV, 7
Variations de k' et k'' avec la fréquence (oxyde XI)

On peut penser qu'il s'agisse, ici encore, d'une absorption de type DEBYE dont l'origine serait liée à la présence de défauts électroniques dans l'oxyde, mais il nous manque des mesures à des fréquences un peu moins élevées pour pouvoir être af-

firmatif sur ce point. Cependant, si l'on observe non plus les variations de k'' mais celles de $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence (figure IV, 8), on s'aperçoit que celles-ci sont plus faibles au voisinage de 10 000 MHz qu'aux fréquences plus élevées. On pourrait donc penser qu'on se trouve au voisinage d'un maximum de $\text{tg } \delta$ dans cette région. Or nous avons vu au début de ce chapitre (relation IV, 4) que, lors d'une absorption du type DEBYE, le maximum de $\text{tg } \delta$ intervenait à une fréquence supérieure à celle qui correspond au maximum de k'' .

figure IV, 8
Variations de $\text{tg } \delta$ avec la fréquence pour l'oxyde XI (0,5% Li)



2-2 Interprétation de ces Résultats.

Une telle bande est-elle possible ? La littérature s'est révélée assez pauvre en exemples comparables à celui-ci d'autant plus que les résultats de mesures diélectriques relatives à des composés tels que NiO sont rares, surtout dans le domaine des hyperfréquences. A notre connaissance, un seul phénomène est à rapprocher de celui qui nous intéresse, c'est l'existence d'une bande en hautes fréquences dans l'oxyde ferrique Fe_2O_3 citée par VOLGER [65]. Cet auteur l'interprète comme une bande d'origine électronique. Il fait remarquer que dans l'oxyde ferrique, les électrons responsables de la conductibilité ont une mobilité extrêmement faible et doivent, pour se déplacer, sauter d'un ion à un autre. Dans le cas de l'oxyde de nickel, la situation est exactement la même pour les trous positifs ; ceux-ci, comme l'indique MORIN [11], ont une mobilité de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ à la température ordinaire et par conséquent, ils passent un temps relativement long sur un ion avant de sauter à l'ion voisin par rapport à la fréquence de vibration du réseau. On conçoit dans ces conditions que sous l'action d'un champ électrique extérieur qui vient modifier le champ de potentiel auquel est soumis l'électron (ou le trou positif), l'équilibre ne soit pas atteint instantanément. Il existe donc un temps de relaxation qui, du point de vue diélectrique conduit à une absorption du type DEBYE [66], [51].

FRÖHLICH a montré [66] que l'absorption dipolaire, dans le cas des molécules par exemple, pouvait être traitée à l'aide d'un modèle équivalent, constitué par une particule chargée pouvant occuper deux positions d'équilibre. Dans le cas qui nous intéresse, la particule est placée dans un champ de potentiel périodique et le nombre de minima de potentiel est supérieur à deux. Il nous a donc paru intéressant d'étendre ce modèle au cas où le nombre n de positions d'équilibre peut être quelconque.

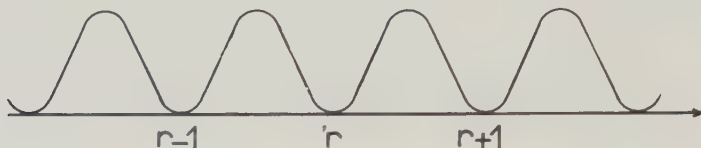


figure IV, 9

Le traitement adopté utilise un modèle uni-dimensionnel : les puits de potentiel sont disposés régulièrement le long d'une droite (figure IV, 9) qui représente, dans le cristal, le support d'une arête de la maille. Pour les cristaux cubiques, le passage au cas tri-dimensionnel ne présente pas de difficultés.

Soient :

α la période du réseau

r le numéro d'un puits de potentiel

P_r la probabilité de présence de la particule dans le puits r

W la probabilité de transition par unité de temps d'un puits au puits voisin, en l'absence de champ électrique extérieur.

En présence d'un champ électrique $\vec{E}$, la probabilité de transition vers r de la particule en $r-1$, devient :

$$W_{r,r-1} = W e^{\alpha E} = W_{r+1,r} \quad (\text{IV}, 5)$$

alors que
$$W_{r-1,r} = W e^{-\alpha E} = W_{r,r+1}$$

avec
$$\alpha = \frac{q \alpha}{k T} \quad (\text{IV}, 6)$$

où q est la charge de la particule

k la constante de BOLTZMANN

T la température absolue

En adoptant pour équations régissant le déplacement de la particule celles d'un processus diffusionnel, légitimé dans le cas de NiO par la faible mobilité de cette particule [67], on peut écrire :

$$\frac{dP_r}{dt} = W_{r,r-1} P_{r-1} - W_{r-1,r} P_r + W_{r,r+1} P_{r+1} - W_{r+1,r} P_r$$

$$\text{soit } \frac{dP_r}{dt} = W e^{\alpha E} (P_{r-1} - P_r) + W e^{-\alpha E} (P_{r+1} - P_r) \quad (\text{IV}, 7)$$

Nous avons pu résoudre ce système d'équations en définissant des conditions aux limites. On introduit deux positions fictives 0 et $n+1$, telles que :

$$P_0 = \text{constante indépendante du temps}$$

$$P_{n+1} = \text{constante} \quad " \quad "$$

ce qui revient à dire que l'action du champ électrique est limitée à n positions. Les calculs, développés en annexe, conduisent à :

$$P_r = \frac{2}{n(n+1)} e^{\alpha r E} \left[\sum_{h \text{ impair}} \text{tg} \frac{h \pi}{2(n+1)} \sin \frac{hr \pi}{n+1} e^{-t/\tau_h} + r \left(1 + \alpha E \frac{2n+1}{3} \right) \right] \quad (\text{IV}, 8)$$

où h est un entier positif impair

$$\text{et } \tau_h = \frac{1}{4 W \sin^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}} \quad (\text{IV}, 9)$$

Le moment électrique de ce système se calcule par :

$$M = \sum_r q r \alpha P_r$$

En développant $e^{\alpha r} E$ en $1 + \alpha r E$, on obtient :

$$M = E \propto q a \left[\frac{n^2 + n - 2}{18} - \frac{1}{n(n+1)} \sum_{h \text{ impair}} \frac{\cotg^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}}{\sin^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}} e^{-t/\tau_h} \right] + M_0$$

M_0 est un terme indépendant de t et de E au 1er ordre. C'est un moment permanent qui n'intervient pas dans le phénomène.

Compte tenu de l'expression (IV, 6) de α , il apparaît une polarisation qui s'écrit, dans le cas tri-dimensionnel où les systèmes sont orientés au hasard et où il y a un N particules par unité de volume :

$$P = \frac{N}{3} \frac{q^2 a^2}{k T} \left[\frac{n^2 + n - 2}{18} - \frac{1}{n(n+1)} \sum_{h \text{ impair}} \frac{\cotg^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}}{\sin^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}} e^{-t/\tau_h} \right] E$$

(IV, 10)

Cette polarisation dépend du temps par une somme de la forme : $\sum_h B_h e^{-t/\tau_h}$ ce qui, du point de vue diélectrique, peut s'interpréter comme une superposition de processus de relaxation [51], [68], avec des temps de relaxation :

$$\tau_h = \frac{1}{4 W \sin^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}} \quad (\text{IV, 11})$$

Lorsque le champ électrique E est périodique, de fréquence angulaire ω , cette expression de la polarisation conduit à une constante diélectrique complexe définie par :

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{N}{3} \frac{q^2 a^2}{k T} \left[\frac{n^2 + n - 2}{18} + \frac{1}{4 W n(n+1)} \sum_{h \text{ impair}} \frac{\cotg^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}}{\sin^4 \frac{h \pi}{2(n+1)} + \frac{\omega^2}{16 W^2}} \right]$$

$$\epsilon'' = \frac{N}{3} \frac{q^2 a^2}{k T} \sum_{h \text{ impair}} \frac{\omega}{4 W \sin^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}} \frac{\cotg^2 \frac{h \pi}{2(n+1)}}{\sin^4 \frac{h \pi}{2(n+1)} + \frac{\omega^2}{16 W^2}}$$

(IV, 12)

Nous avons tracé les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence dans le cas où

$n = 9$ (figure IV, 10). Le comportement du système est pratiquement le même que s'il n'y avait qu'un seul temps de relaxation, Ce fait n'est pas trop étonnant car les facteurs : $\cotg^2 \frac{h \pi}{2 (n+1)}$ et $\sin^2 \frac{h \pi}{2 (n+1)}$ jouent un rôle prépondérant pour les faibles valeurs de h . On vérifie ainsi que le temps de relaxation apparent est voisin de $\frac{1}{4 W \sin^2 \frac{\pi}{2 (n+1)}}$.

Cette valeur est supérieure à $\frac{1}{2 W}$ qui correspond au modèle de FROHLICH pour $n = 2$.

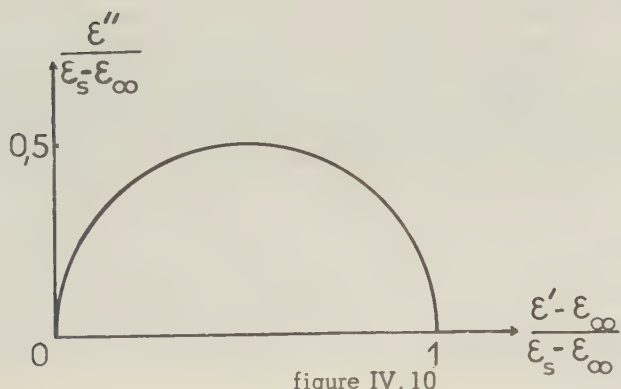
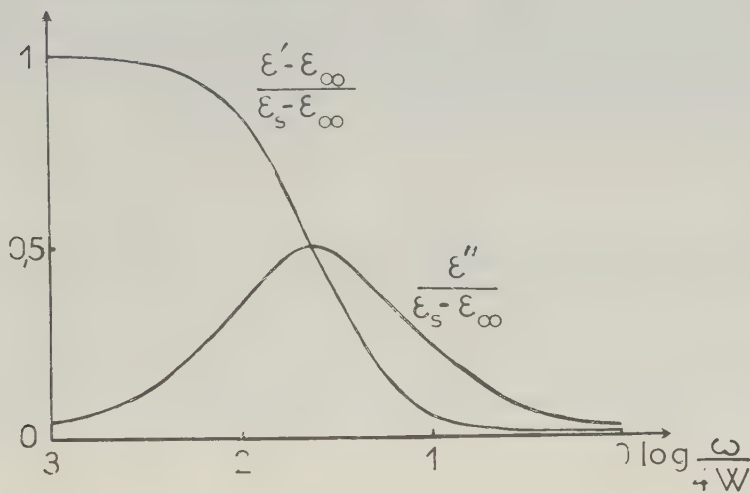


figure IV, 10

Le nombre n de sites a donc une importance primordiale dans le phénomène d'absorption diélectrique, qui se produit à une fréquence d'autant plus basse que n est plus élevé, toutes choses étant égales par ailleurs.

Le facteur W , probabilité de transfert par unité de temps, est accessible par l'expérience. Il est en effet relié à la mobilité μ de la particule [67] par la relation

$$\mu = \frac{q a^2}{k T} W$$

Dans le cas de l'oxyde de nickel contenant 0,5 at. % de lithium, μ est de l'ordre de $3.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ à 300° K [11]. W doit donc avoir une valeur voisine de 5.10^{10} s^{-1} . En supposant que n ne dépasse pas quelques unités, il est donc légitime d'envisager un maximum de pertes diélectriques pour une fréquence un peu inférieure à 10^{10} Hz .

Ainsi, ayant établi que les propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel dans le domaine des hyperfréquences sont gouvernées par le nombre de défauts électroniques, nous pensons que leurs variations en fonction de la fréquence peuvent être interprétées par un phénomène du type DEBYE et un modèle simple permet de rendre compte de la valeur du temps de relaxation.

CHAPITRE V

ETUDE PAR VOIE DIELECTRIQUE DE L'ABSORPTION DES GAZ PAR L'OXYDE DE NICKEL

V, 1 - ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION.

Dès les premiers essais d'adsorption des gaz par l'oxyde de nickel, nous avons remarqué que l'évolution des propriétés diélectriques dans le temps, en particulier lors de l'adsorption de l'oxygène, présentait des particularités qui nous ont semblé intéressantes. Nous avons donc entrepris une étude cinétique de l'adsorption et de l'évolution de la constante diélectrique, à la température ordinaire, pour l'oxyde VII.

Les cinétiques d'adsorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone par l'oxyde de nickel ont été étudiées souvent [14], [21], [29], [35], et il a été montré qu'elles suivaient la loi expérimentale d'ELOVICH ; la quantité absorbée variait linéairement en fonction du logarithme de la somme $t + t_0$, t représentant le temps et t_0 une constante que l'on peut négliger devant t lorsque cette variable devient grande. Dans le cas de l'oxygène, à la température ordinaire, le phénomène se complique et on observe une cassure dans la droite d'ELOVICH ; après 10 minutes environ l'adsorption devient beaucoup plus lente.

Le dispositif que nous avons adopté est simple : pour étudier l'adsorption, nous avons suivi les variations de pression du gaz s'adsorbant, à l'intérieur d'une enceinte de volume suffisant afin que ces variations de pression ne soient pas trop importantes et que les conditions soient voisines de celles de la loi d'ELOVICH (pression constante). Cependant, dans tous les cas, la pression était très faible en fin d'expérience, de sorte qu'un équilibre d'adsorption était atteint (fait irréalisable, théoriquement, lorsque la loi d'ELOVICH est vérifiée et la pression maintenue constante).

1- 1 Adsorption d'oxygène.

Cette adsorption est extrêmement rapide, et après 10 minutes plus de 90 % de la quantité totale d'oxygène est adsorbée. Après 100 minutes, dans notre expérience, la pression résiduelle d'oxygène est trop faible pour que la loi d'ELOVICH continue à être vérifiée, et la quantité adsorbée tend vers une valeur limite (figure V, 1).

Cependant, si l'on considère les courbes de variation de la constante diélectrique en fonction du temps, pour différentes fréquences, on s'aperçoit qu'elles ont une allure toute autre. Au bout de 10 minutes, k' n'a presque pas changé (figure V, 2) et continue à varier après 100 minutes, alors qu'il ne s'adsorbe plus rien. L'allure des variations de k'' est comparable.

Ce fait est à rapprocher d'observations analogues faites par KUCHYNKA et KLIER [34] lors de mesures de conductibilité. Ils suggèrent un mécanisme d'adsorption en deux temps :

$V_{t.p.n.ml/g}$

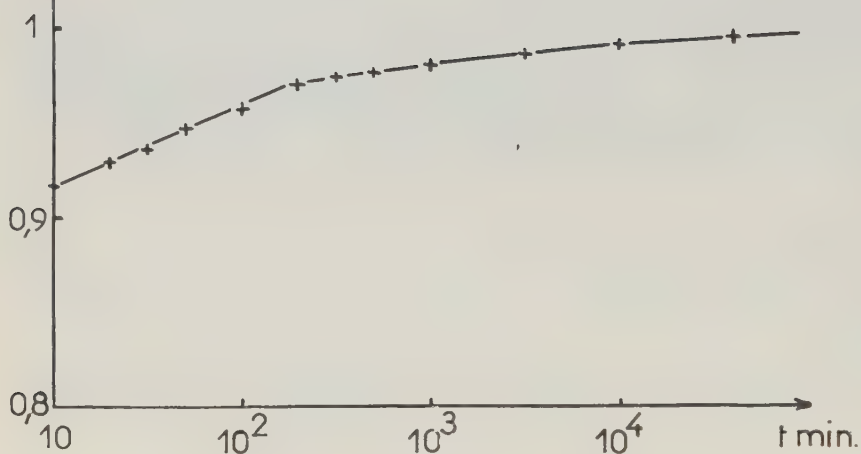


figure V, 1
adsorption d'oxygène par
l'oxyde VII

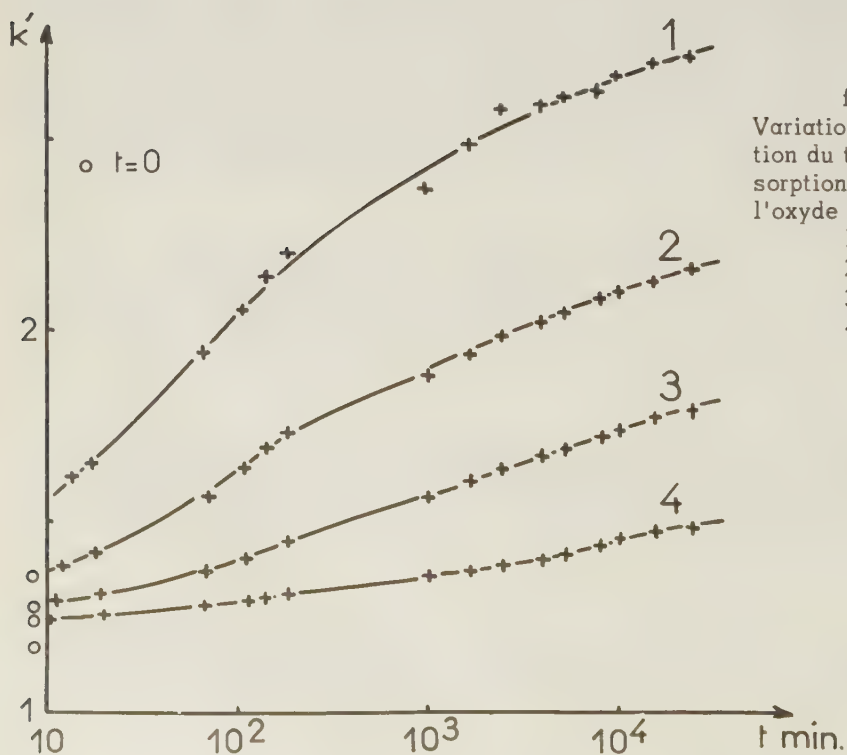


figure V, 2
Variations de k' en fonc-
tion du temps lors de l'ad-
sorption d'oxygène par
l'oxyde VII

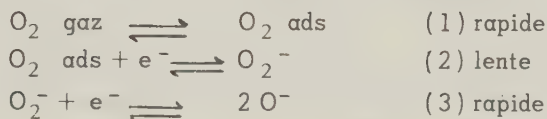
- 1 0,1 kHz
- 2 1 kHz
- 3 10 kHz
- 4 100 kHz

1°) **Adsorption rapide** sous forme neutre, sans action sur les propriétés diélectriques.

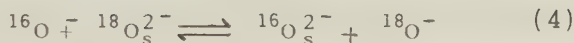
2°) **Transformation lente** de la forme adsorbée précédente en une autre forme stable, de caractère ionique, par capture d'électrons de l'oxyde, ce qui a pour effet la création de lacunes et l'augmentation de k' et de k'' .

La plupart des auteurs pensent, pour des raisons énergétiques, qu'à la température ordinaire, l'oxygène est adsorbé sous forme d'ions O_2^- , et les mesures de chaleurs d'adsorption de GRAVELLE [36] donnent un fondement solide à cette interprétation. En revanche, plusieurs processus sont proposés pour décrire le passage de l'état O_2 gaz à ces ions adsorbés.

WINTER [18], [22], [27], à la suite de ses études d'échange isotopique d'oxygène, avait déjà émis l'hypothèse d'une transformation lente de l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde, peut aboutir à une forme stable, selon le schéma :

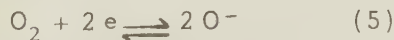


auquel venait s'ajouter :

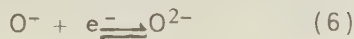


où le symbole s désigne un ion appartenant au réseau de l'oxyde mais situé à la surface. Dans chacune de ces réactions, les électrons sont supposés provenir d'une troisième ionisation des ions Ni^{2+} .

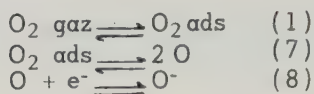
GRAY et DARBY [21] proposent un modèle où finalement ils écartent, semble-t-il, toute étape intermédiaire :



et ils pensent que l'ionisation atteint le stade O^{2-}

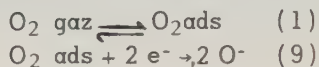


RUDHAM et STONE [23] décomposent par contre la réaction (5) en trois :



et admettent aussi la seconde ionisation de l'oxygène.

Enfin, KUCHYNKA et KLIER [34] optent pour un processus en deux étapes



la dernière réaction étant supposée la plus lente et présentant une grande énergie d'activation.

Ce dernier schéma est le seul qui fait état d'une fixation irréversible qui est un fait d'expérience à la température ordinaire.

Pour discuter du mécanisme dans le détail, les différentes mesures effectuées ne semble pas donner suffisamment de renseignements. Nous avons, quant à nous, tenté d'obtenir quelques données supplémentaires en réalisant la série d'expériences suivantes :

- 1°) Adsorption d'oxygène pendant 10 minutes.
- 2°) Désorption.
- 3°) Adsorption d'oxygène jusqu'à l'équilibre diélectrique (10 jours).
- 4°) Désorption.
- 5°) Adsorption d'oxygène jusqu'à l'équilibre.

Ces opérations ont été effectuées de telle sorte que la pression d'oxygène soit chaque fois d'environ 10 mm de mercure et des mesures diélectriques étaient faites simultanément à l'aide de la cellule n° 2. Cependant, comme celle-ci n'était pas entièrement remplie, pour éviter le plus possible les phénomènes de diffusion du gaz, nous ne donnons que les valeurs de la variation de la capacité mesurée : ΔC (et non celles de k') (tableau V, 1) .

La quantité totale adsorbée après la phase 3 étant de 1,15 ml/g, il est possible de calculer la quantité désorbée après la phase 2 (tableau V, 2). On trouve 0,35 ml/g. On peut également penser que la quantité désorbée au cours de la phase 4 est égale à celle adsorbée dans la phase 5. C'est cette méthode qu'emploient CHARMANN et Coll.[40] pour déterminer les quantités désorbées. Notre mesure donne 0,154 ml/g.

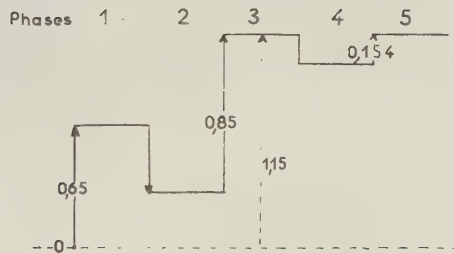
Cette expérience montre que, après 10 minutes d'adsorption, une quantité importante d'oxygène peut encore être désorbée. Cette désorption est assez lente : il

TABLEAU V, 1

Valeurs de ΔC (pf) et de la Quantité adsorbée (ml/g)
au cours des différentes phases

F kHz	avant adsorption	phase 1 après 10 min.	phase 2 après		phase 3 après		phase 4 après 4 h.	phase 5 après 4 h.
			1 h.	18 h.	17 h.	10 jours		
0,1	7,7	20,7	17,8	16,7	23,55	24,55	24,15	24,6
1	6,65	15,2	13,1	13,2	19,3	21,1	20,65	21,15
10	6,35	10,45	9,35	8,55	14,4	16,4	16,1	16,4
100	6,2	7,9	7,55	7,55	10,1	12,2	12	12,2
q ads ml/g par phase		0,65				0,85		0,154

TABLEAU V, 2



faut faire le vide pendant 12 heures pour obtenir une pression de 10^{-3} mm de mercure, la constante diélectrique décroît de façon notable, ΔC passe de 20,7 à 16,7 pF à 0,1 kHz. En revanche, à l'équilibre la quantité désorbée est faible, s'élimine rapidement de la surface et son action sur les propriétés diélectriques est petite.

On met ainsi en évidence trois formes d'oxygène adsorbé.

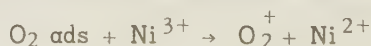
- Une forme fixée irréversiblement, qui apparaît lentement et que nous pensons être formée d'ions O^-
- Une forme fixée réversiblement, stable, sans action sur les propriétés diélectriques de l'oxyde : O_2 adsorbé.
- Une forme transitoire, fixée réversiblement, dont la désorption provoque une diminution de la constante diélectrique. Ce point permet de penser que sous cette forme, il y a une interaction électronique entre l'oxygène adsorbé et l'oxyde.

Cette forme transitoire doit également permettre d'expliquer les phénomènes suivants :

- l'adsorption est très rapide.
- le dégagement de chaleur lors de l'adsorption est rapide [36].
- le passage de cet ion à l'ion O^- est lent.

Il nous paraît peu probable que cet ion soit O_2^- comme il l'a été souvent supposé. En effet, la molécule d'oxygène est déjà excédentaire en électrons ainsi que le montre sa structure : $|O \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{---}}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{---}}} O|$. Du point de vue énergétique, le passage d'un électron du réseau à cette molécule est donc peu favorable. Le dégagement de chaleur produit par la réaction $O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \text{ ads.}$ serait très faible et expliquerait mal l'importante chaleur d'adsorption (60 kcal/mole) immédiatement libérée [36]. En outre, cet ion serait très instable et se transformerait aussitôt en l'ion O^- , ce qui est contraire à nos observations. Nos préférences vont donc à un ion du type O_2^+ qui, s'il se forme à l'état gazeux à 25° C à partir de O_2 , libère 283,1 kcal/mole [80]. On peut penser que la réaction de formation de cet ion à partir de O_2 adsorbé a une énergie d'activation faible. Elle doit donc être rapide et le dégagement de chaleur important.

Cet ion pourrait se produire par réaction d'une molécule d'oxygène adsorbé avec un centre positif (ou centre accepteur) de la surface qui peut être, soit Ni^{3+} , soit une lacune d'oxygène. L'existence d'ions Ni^{3+} superficiels ne nous paraît pas contredire la faible conductibilité de l'oxyde avant adsorption d'oxygène car leur situation en surface leur fait jouer un rôle particulier peu favorable aux échanges de charges avec des ions voisins. La réaction avec ce site peut être un transfert d'électron tel que :



qui dégagerait une quantité très importante d'énergie puisque à la grande chaleur de formation O_2^+ viendrait s'ajouter l'énergie récupérée en passant de Ni^{3+} à Ni^{2+} . Une autre forme possible serait O_2^δ où la molécule aurait été simplement polarisée par le

centre positif. Dans un cas comme dans l'autre, la capture par cet ion d'un électron provenant d'un ion Ni^{2+} voisin suffirait à provoquer la rupture de la liaison $\text{O} \cdots \text{O}$ et on aboutit à la forme O^- . Cette dernière réaction devrait donc avoir une très grande énergie d'activation, donc une vitesse faible à la température ordinaire, ce qui correspond à notre observation et à celles de KUCHYNKA et KLIER [34] qui envisagent une adsorption ionique activée.

Le passage de O_2^+ à 2O^- crée trois centres positifs. En supposant que deux d'entre eux restent liés aux ions O^- formés, il en reste un pour réagir avec une nouvelle molécule d'oxygène et continuer le processus.

Le modèle que nous proposons est également en accord avec des résultats expérimentaux d'autres auteurs.

Tout d'abord il fait intervenir une chimisorption par sites qui a été souvent envisagée (voir par exemple [27]).

Il permet également d'expliquer le vieillissement de l'oxyde par suite d'adsorptions et de régénérations successives. En effet, il est certainement très difficile de recréer un centre positif en surface en arrachant l'ion négatif qui lui est associé. Il n'est donc pas surprenant de constater une diminution de vitesse des réactions lorsque l'oxyde a été régénéré.

Enfin, COUÉ [38] a remarqué que l'addition d'ions Li^+ à l'oxyde de nickel, qui ont pour effet de charger positivement la surface, stimule l'adsorption de l'oxygène, contrairement à ce que laissait prévoir la théorie électronique de la catalyse par les semi-conducteurs. Cette constatation est en accord avec celles de KEIER [26] qui suppose que l'adsorption de l'oxygène se fait sur des centres accepteurs de la surface. Notre interprétation s'accorde parfaitement avec ces faits.

1-2 Adsorption d'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel ayant adsorbé de l'oxygène.

Cette adsorption est beaucoup plus lente que celle de l'oxygène. Elle suit la loi d'ELOVICH tant que la pression du gaz conserve une valeur suffisante. Ensuite, la quantité adsorbée tend vers un équilibre (figure V, 3).

Contrairement à ce qui se passe pour l'oxygène, la constante diélectrique varie rapidement au début de l'adsorption et ses variations s'arrêtent lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. On est donc en droit de penser que la réaction de CO_{ads} avec la surface oxygénée est immédiate (figure V, 4).

Cette adsorption a été réalisée en piégeant les vapeurs de mercure, non pas avec un piège refroidi à -78° mais plongé dans l'air liquide. L'apparition des premières

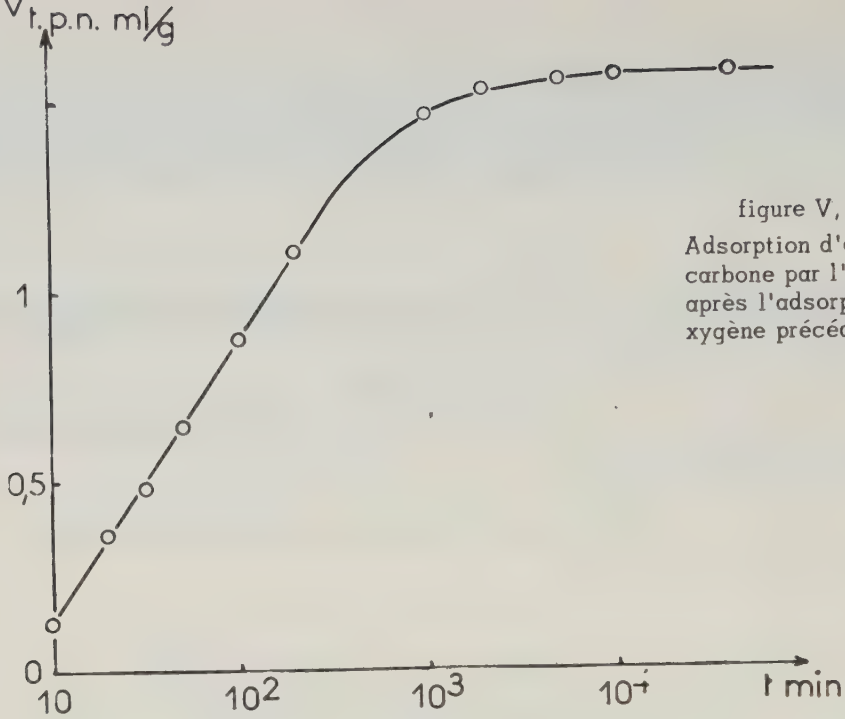


figure V, 3
Adsorption d'oxyde de
carbone par l'oxyde VII
après l'adsorption d'ox-
ygene précédente

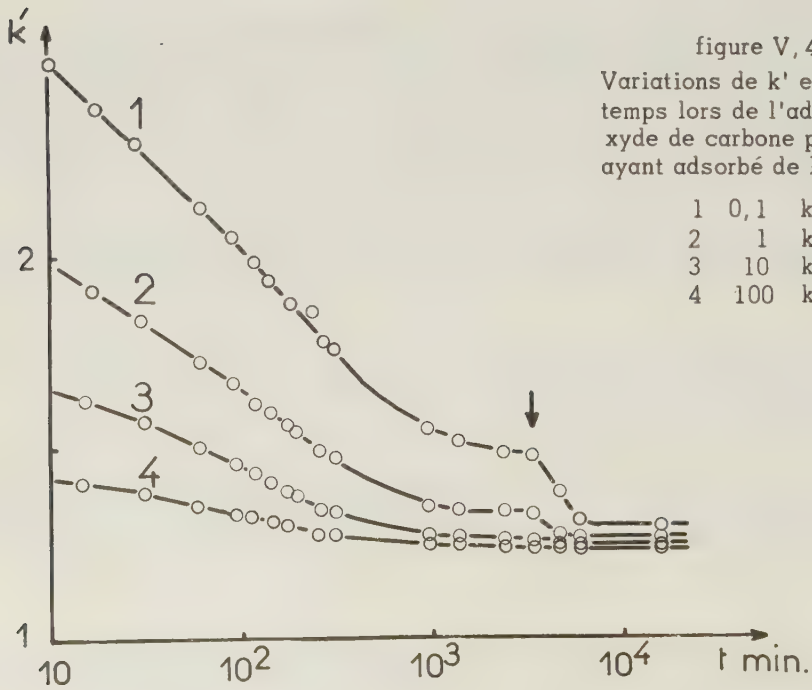


figure V, 4
Variations de k' en fonction du
temps lors de l'adsorption d'ox-
yde de carbone par l'oxyde VII
ayant adsorbé de l'oxygene.

traces d'anhydride carbonique condensés dans le piège se signale sur la figure V, 4 par une brusque décroissance de k' . On voit qu'il faut attendre un temps très long (50 heures) pour que la pression partielle de CO_2 prenne une valeur pourtant encore faible ($< 10^{-3}$ mm de mercure). De plus, ce phénomène de désorption est limité à des traces seulement.

V, 2 - ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUE DE L'OXYDE DE NICKEL EN EQUI-LIBRE AVEC LES GAZ.

2-1 Variations en fonction de la fréquence des propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel pour différentes quantités de gaz adsorbées.

Lors de l'adsorption des gaz, on peut observer en basses fréquences une bande d'absorption diélectrique ayant l'allure générale d'une bande DEBYE.

Cette bande présente les caractéristiques suivantes :

- 1°) La fréquence F_c à laquelle se produit le maximum d'absorption, est fonction de la quantité et de la nature du gaz adsorbé. Elle croit lorsqu'il s'adsorbe de l'oxygène et décroît au contraire si le gaz est l'oxyde de carbone (figure V, 5 et 6).

- 2°) F_c dépend de l'aire spécifique de l'oxyde. L'absorption se produit à une fréquence d'autant plus élevée que cette aire est plus grande. Ainsi, dans le cas de l'oxyde VI ($52,7 \text{ m}^2/\text{g}$) saturé en oxygène, F_c ne dépasse guère 1 kHz alors qu'avec l'oxyde VII ($295 \text{ m}^2/\text{g}$) sa valeur peut atteindre environ 100 kHz à la température ordinaire. (figure V, 5 et 7).

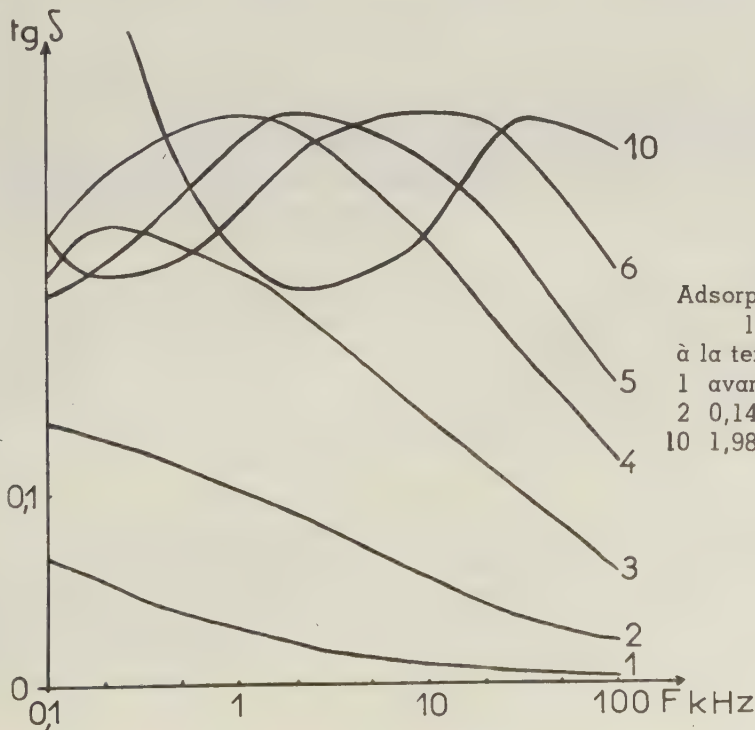


figure V, 5
 Adsorption d'oxygène par
 l'oxyde VII
 à la température ordinaire
 1 avant adsorption
 2 0,148 ml O_2/g
 10 1,984 ml O_2/g

figure V, 6

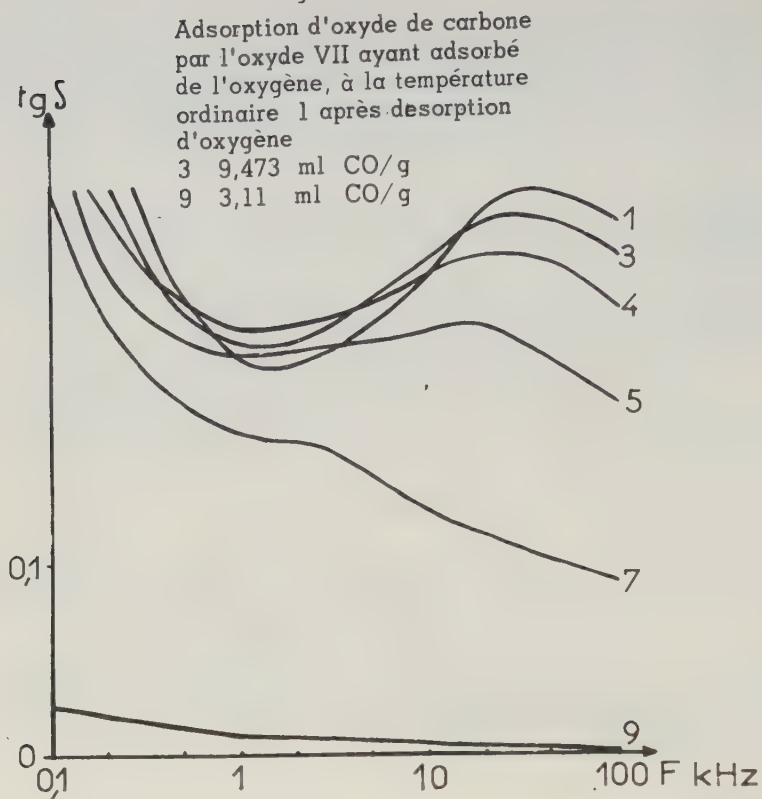
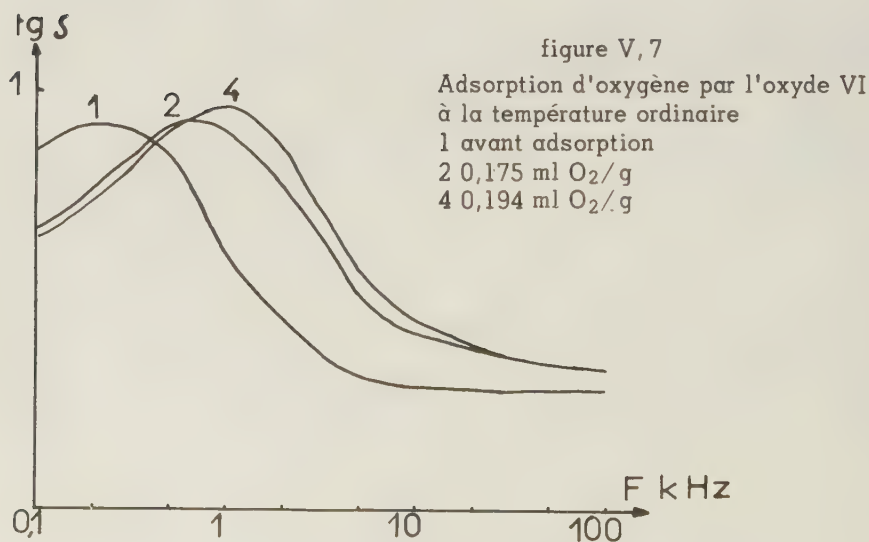
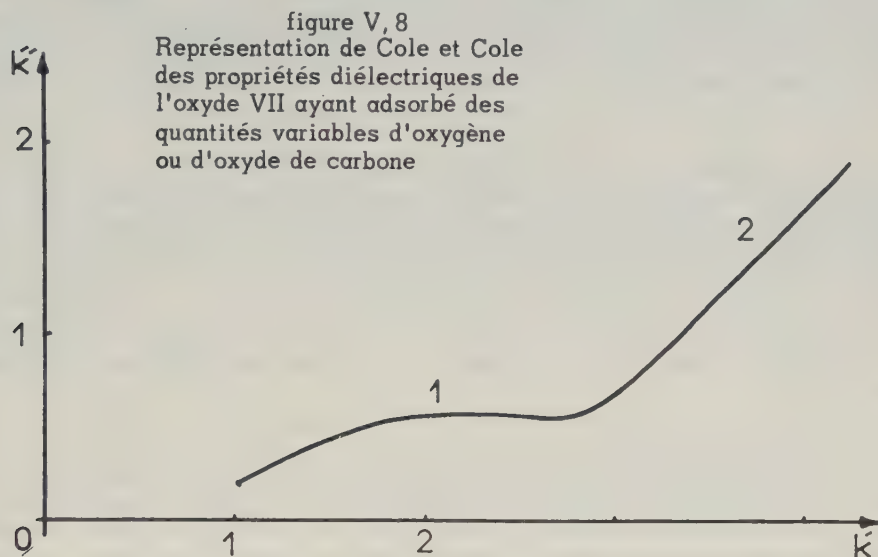


figure V, 7



-3°) Le diagramme de COLE et COLE dans lequel on porte k'' en fonction de k' , a la forme souvent observée d'un arc de cercle suivi d'un segment de droite (parties 1 et 2 de la figure V, 8), au lieu du demi cercle de la théorie [69]. De plus, fait remarquable : tous les points représentatifs correspondant aux 10 fréquences auxquelles ont été effectuées les mesures, et aux différentes quantités d'oxygène et d'oxyde de carbone adsorbées, se placent sur une même courbe.



Ce comportement ne peut pas avoir la même origine que celui que nous avons rencontré au chapitre précédent, étant donné le déplacement de la bande avec l'adsorption des gaz. Il suggère une explication faisant intervenir l'hétérogénéité de la substance et connue sous le nom d'effet MAXWELL-WAGNER [70] où la dispersion est due à la polarisation interfaciale.

Ces faits sont également à rapprocher des résultats comparables obtenus au Laboratoire de Chimie Théorique par C.CANALES-CABRERA [71] et relatifs à l'adsorption de l'ammoniac par le gel de silice. Ceux-ci pouvaient être représentés de façon très satisfaisante par un modèle simple [72] : des sphères de diélectrique isolantes (silice) dotées d'une conductibilité superficielle χ (ions ammonium). Ce modèle se prête à un traitement théorique qui montre que le temps de relaxation est proportionnel au rapport $\frac{a}{\chi}$ où a représente le rayon des sphères.

Enfin, plus récemment SIBUT-PINOTE [73] a publié une étude dans laquelle il montre, indépendamment de toute hypothèse sur la géométrie des grains, qu'une conductibilité superficielle conduit à un diagramme de COLE et COLE unique pour différentes quantités adsorbées dans le cas où l'adsorption ne fait pas varier la constante diélectrique de la surface mais n'affecte que sa conductibilité. Il fait d'ailleurs remarquer que cette condition est réalisée lorsqu'il se forme une couche conductrice bidimen-

sionnelle ainsi qu'on peut le supposer pour le gel de silice ayant adsorbé du gaz ammoniac.

Une interprétation de ce genre nous paraît bien convenir aux observations que nous avons faites. Le modèle des sphères explique qualitativement l'influence de l'adsorption des gaz : l'oxygène provoque une augmentation de la conductibilité, le temps de relaxation diminue donc et la bande se déplace vers les hautes fréquences. L'adsorption d'oxyde de carbone provoque l'effet contraire. De même il rend compte de l'influence de l'aire spécifique : si les grains étaient sphériques, leur rayon diminuerait lorsque l'aire spécifique augmenterait, d'où un déplacement de la bande vers les hautes fréquences.

L'existence d'un diagramme de COLE et COLE unique nous amène à supposer que la couche superficielle conductrice a une épaisseur pratiquement nulle, ce qui revient à dire que l'adsorption de l'oxygène n'affecterait que les ions nickel situés à la surface. Cependant, on peut aussi imaginer qu'une concentration superficielle limite en défauts puisse être atteinte plus ou moins rapidement et que l'adsorption de nouvelles quantités d'oxygène provoque un épaissement de cette couche vers l'intérieur du grain, la concentration en lacunes restant égale à sa valeur limite, ce qui n'affecterait donc pas la valeur de la constante diélectrique de la couche superficielle, ni d'ailleurs sa conductibilité.

Remarquons enfin sur la figure V, 7 que l'absorption diélectrique se manifeste déjà avec l'oxyde VI en l'absence d'oxygène adsorbé. Cet oxyde, préparé à l'air par décomposition de carbonate basique, présente un excès d'oxygène. Cette absorption nous conduit à penser que cet excès est lui aussi localisé en surface du grain. Cette façon de voir est en accord avec les conclusions de plusieurs auteurs [74], [75], [76]. PEERS en particulier [76] a montré que l'excès d'oxygène d'oxydes purs, en équilibre avec l'oxygène atmosphérique, à la température ordinaire, était proportionnel à l'aire spécifique de l'oxyde pour des variations de cette dernière grandeur de 1 à 200 m²/g, ce qui prouve que cet excès est localisé à la surface des grains.

Cette interprétation ne semble pas très compatible avec certaines conceptions électroniques de la catalyse par les semi-conducteurs qui considère l'intérieur du grain comme un réservoir de charges électriques (ici des électrons) que le solide échangerait en surface avec des gaz lors de l'adsorption. En particulier, le fait que la taille des grains soit sans effet, selon PEERS, sur l'adsorption est en désaccord avec certaines perspectives de la théorie électronique de WOLKENSTEIN [77]. Enfin, rappelons que les schémas que nous avons cités dans la première partie de ce chapitre font intervenir les seuls ions nickel de surface.

Nous avons remarqué qu'une des principales caractéristiques du phénomène dont nous venons de parler, est le déplacement de la bande d'absorption lors de l'adsorption de certains gaz. Ce comportement s'oppose, comme nous l'avons souligné, à celui d'une bande DEBYE due aux défauts de réseau (Chapitre IV, 1), qui se produit à la même fréquence, quelles que soient la nature et la quantité du gaz adsorbé. A partir de cette remarque, nous avons proposé d'utiliser, lorsque cela est possible, la chimisorption des gaz pour déterminer l'origine d'une bande d'absorption diélectrique d'un solide [78].

Dans le cas cité de l'oxyde I, son aire spécifique est trop faible ($10,3 \text{ m}^2/\text{g}$) pour que la bande due à la conductibilité superficielle soit observable.

2-2 Variations des propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel en fonction de la quantité de gaz adsorbée.

Cette étude porte sur l'oxyde VII et, sauf mention spéciale, les mesures ont été réalisées à la température de 22°C .

1 - Adsorption d'anhydride carbonique.

Ainsi qu'il l'a déjà été montré souvent, nous avons remarqué que l'oxyde de nickel peut fixer des quantités très importantes de gaz carbonique. Cependant, que la surface de l'oxyde soit nue ou qu'elle ait préalablement adsorbé de l'oxygène, cette fixation ne provoque qu'un effet diélectrique très faible et de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure.

2 - Adsorption d'oxygène.

L'oxyde de nickel adsorbe l'oxygène à la température ambiante et nous avons pu obtenir des taux maximum d'adsorption de 4 ml/g . Cela représente un taux de recouvrement calculé selon DELL et STONE [17] et 7% environ de la surface. Ce chiffre est relativement plus faible que celui de 12% trouvé par RANC [29], [35] pour un oxyde préparé par décomposition thermique d'hydroxyde de nickel à 200° . Il est probable que dans le cas présent, certains sites superficiels soient occupés par du gaz carbonique adsorbé, ou encore des ions carbonate provenant du carbonate basique de départ et dont nous avons montré que la décomposition n'était pas tout à fait complète.

Cette adsorption provoque l'augmentation de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique (figure V, 9), celle de k'' revêtant une amplitude considérable. Ainsi, de 0 à 2 ml d'oxygène adsorbé par gramme, les variations de k'' correspondant à celles de k' représentées sur la figure V, 9, sont de :

0,010	à	4,839	à	0,1	kHz
0,004	à	1,316	à	1	kHz
0,002	à	1,056	à	10	kHz
0,001	à	0,840	à	100	kHz

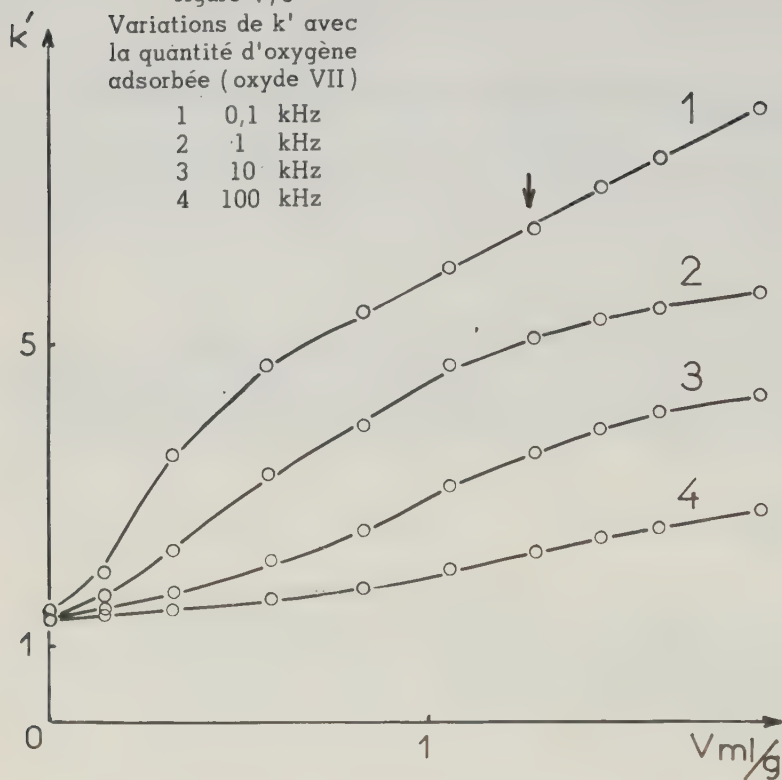
On peut aussi noter que ces variations sont d'autant plus importantes que la fréquence est plus basse. Le fait est déjà très visible dans le domaine $0,1 - 100 \text{ kHz}$, il est bien plus net encore lorsqu'on compare ces derniers résultats à ceux qui sont relatifs aux hyperfréquences (figure V, 10).

La dispersion diélectrique en basses fréquences est un phénomène assez

figure V, 9

Variations de k' avec
la quantité d'oxygène
adsorbée (oxyde VII)

- | | |
|---|---------|
| 1 | 0,1 kHz |
| 2 | 1 kHz |
| 3 | 10 kHz |
| 4 | 100 kHz |



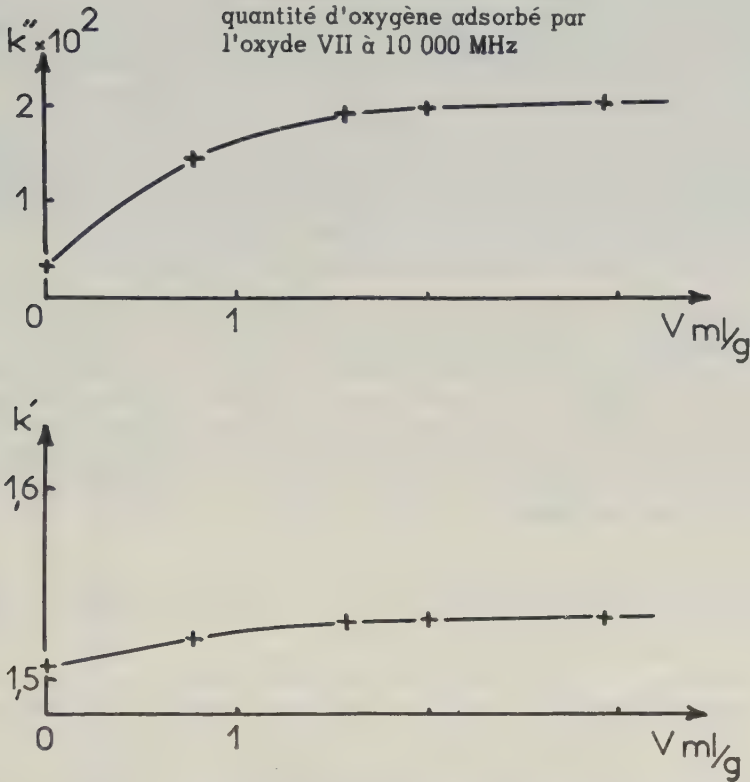
courant et souvent dû à des pertes d'origine ionique. Dans le cas présent, il vient s'ajouter à la polarisation au sens classique du terme, une polarisation causée par l'hétérogénéité que nous avons citée plus haut.

Les courbes IV, 6 donnant les valeurs de k' et k'' correspondant aux composés $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}$ pour différentes valeurs de x , ont été tracées afin de pouvoir comparer l'action de l'oxygène adsorbé et celle de Li_2O dissous puisque l'un comme l'autre sont susceptibles de créer des ions Ni^{3+} .

La comparaison des valeurs mesurées avec l'oxyde VII et ces différentes solutions solides s'avère difficile du point de vue expérimental car il n'est pas possible de réaliser les mesures dans les mêmes conditions de remplissage de cellule. L'oxyde VII a une granulométrie trop fine pour permettre des taux de remplissage dépassant $0,64 \text{ g/cm}^3$ alors que les oxydes recuits à 900° ne rempliraient pas entièrement la cellule à une telle densité et on a dû utiliser des taux beaucoup plus élevés : $1,83 \text{ g/cm}^3$. Par ailleurs, les lois de variation de la constante diélectrique d'un solide pulvérulent avec sa densité apparente sont mal connues et METZEN [79] a montré que les relations établies théoriquement ne représentent pas le phénomène dans le cas qui nous intéresse. Par extrapolation, nous avons pu cependant déterminer approximativement la valeur de

figure V, 10

Variations de k' et de k'' avec la
quantité d'oxygène adsorbé par
l'oxyde VII à 10 000 MHz



k' et de k'' pour l'oxyde X, à une densité de remplissage de $0,546 \text{ g/cm}^3$ qui est celle de l'oxyde VII dans notre expérience.

On trouve : $k' = 1,54$; $k'' = 0,23$.

En supposant que chaque molécule d'oxygène qui s'adsorbe crée deux ions Ni^{3+} , cet oxyde X devrait être équivalent, du point de vue électrique, à un oxyde pur ayant adsorbé 0,45 ml d'oxygène par gramme. On constate sur la figure V, 10 que pour 0,5 ml/g, en comptant la fraction désorbable, on est encore loin de ces valeurs avec : $k' = 1,52$ et $k'' = 0,11$ environ.

Comme dans le cas de l'oxyde I (chapitre IV, 2) on obtient donc pour valeurs de k' et k'' de l'oxyde pur contenant un excès d'oxygène, des valeurs inférieures à celles de la solution solide d'oxyde de lithium correspondante. Mais ici d'autres facteurs viennent s'ajouter à ceux que nous avons tenté de dégager précédemment.

Il y a d'abord le fait que les défauts électroniques de l'oxyde pur, créés par l'adsorption de l'oxygène, sont très vraisemblablement localisés en surface, ainsi que nous avons essayé de le montrer. Ils peuvent donc se comporter d'une façon différente

de ceux qui sont situés dans la masse du cristal. Ils peuvent être également moins mobiles par suite d'une liaison $\text{Ni}^{3+} - \text{O}^-$.

D'autre part, les deux types d'oxyde qui nous intéressent ici sont assez peu comparables quant à leur nature physique (état de cristallisation, grosseur des grains, etc...).

Enfin, on connaît mal l'influence que peuvent avoir sur la constante diélectrique des facteurs tels que la pression exercée, la taille des grains, etc... Toutefois, il ne semble pas qu'ils puissent, à eux seuls, expliquer l'écart constaté ici.

Un hypothèse qu'il nous paraît intéressant d'examiner est celle qui fait jouer un rôle électronique dans la conductibilité et, partant dans la constante diélectrique, aux ions O^- . Ils peuvent en effet, tout comme les ions Ni^{3+} , être des porteurs de lacunes électroniques et MORIN [11] va même jusqu'à supposer que leur participation à la conductibilité peut être importante. Il fait remarquer en particulier que les orbitales 2 p de l'oxygène dans NiO doivent se recouvrir pour donner une bande, contrairement aux orbitales 3 d du nickel. Un trou dans cette bande aurait donc une mobilité supérieure aux trous portés par les ions nickel.

Cependant, dans le cas qui nous intéresse, ces ions O^- occupent une position particulière : ils sont en surface. On ne peut donc plus faire intervenir la constante de MADELUNG et la constante diélectrique dans le calcul de la position de la bande de la même manière que l'a fait MORIN qui s'intéressait à des ions oxygène situés à l'intérieur de l'oxyde. Cela rend la conduction par trous dans la bande 2 p beaucoup moins probable du point de vue énergétique. En revanche, les ions Ni^{3+} , créés lors de l'adsorption d'oxygène, occupent une position beaucoup mieux comparable à une position interne car s'ils étaient en surface avant l'adsorption, leur entourage s'est complété par l'ion oxygène adsorbé. Enfin, ajoutons que si ces ions O^- jouaient un rôle important, la disparité entre les valeurs de k' et k'' obtenues dans les deux cas examinés précédemment (oxyde X et oxyde VII plus 0,45 ml/g O_2), s'en trouverait encore accentuée. Nous pensons donc que l'assimilation des ions O^- à des porteurs de lacunes électroniques doit pouvoir être négligée. Par contre, ces ions eux-mêmes peuvent être dotés d'une certaine mobilité à la surface de l'oxyde. Ils pourraient ainsi participer à la constante diélectrique en basses fréquence et à la conductibilité superficielle.

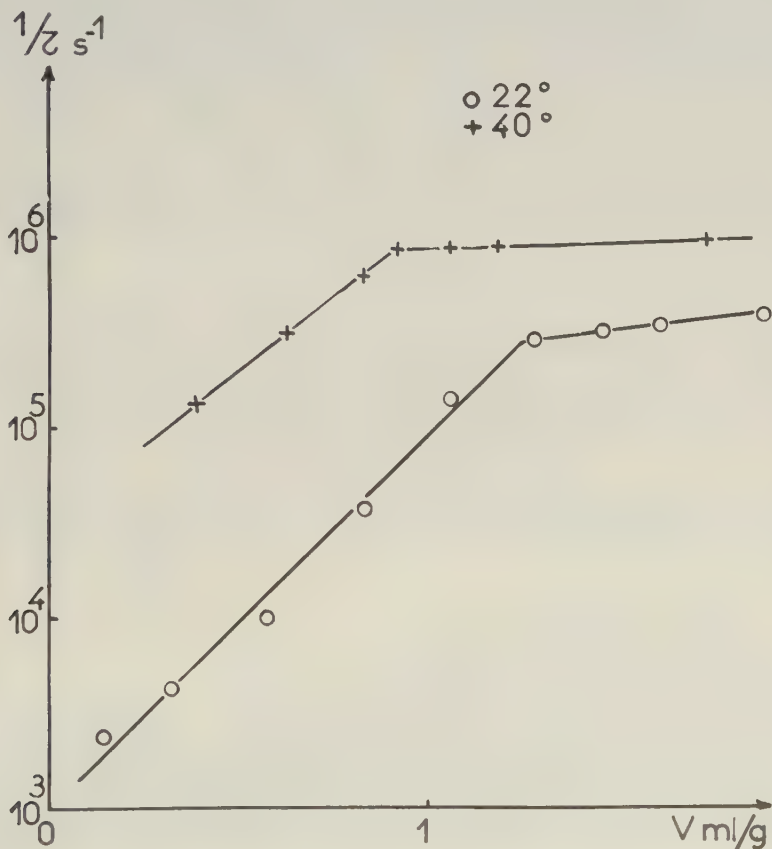
Le modèle des sphères isolantes dotées d'une conductibilité superficielle X, que nous avons cité plus haut, permettrait d'établir que le temps de relaxation τ correspondant à la bande d'absorption diélectrique était inversement proportionnel à cette conductibilité.

La connaissance de τ permettrait donc de déterminer la valeur de cette conductibilité. On peut remarquer que dans les équations de DEBYE (IV, 1) pour un temps de relaxation unique τ le produit $\epsilon'' \omega$ est proportionnel à ϵ' , le facteur de proportionnalité étant $\frac{1}{\tau}$. Il est alors facile de tracer les courbes reliant $\epsilon'' \omega$ à ϵ' . Mais dans le cas qui nous intéresse on n'obtient pas des droites ce qui n'a rien d'étonnant car, dans

le modèle, le temps de relaxation dépendant du rayon des sphères, il était vain d'espérer qu'il ait la même valeur pour tous les grains. Nous avons donc pris comme définition de $\frac{1}{\tau}$, la pente de la courbe au point correspondant à la valeur maximum de $\text{tg} \delta$.

On a représenté sur la figure V, 11 les variations de $\log_{10} \frac{1}{\tau}$ ainsi déterminé, en fonction de la quantité d'oxygène adsorbée. On a trouvé sensiblement une droite qui, pour une quantité adsorbée de 1,25 ml/g environ, subit une cassure et pour des quantités adsorbées supérieures à cette valeur, $\frac{1}{\tau}$ ne varie que très peu. Or, aucune discontinuité n'est à signaler au point correspondant dans les variations de k' (figure V, 9), ni en ce qui concerne l'isotherme d'adsorption (figure V, 12). On peut donc difficilement admettre qu'après 1,25 ml/g, il se produise un nouveau type d'adsorption, sans effet diélectrique. La même expérience, reprise à 40°C, révèle encore la cassure mais pour une valeur de 0,9 ml/g.

figure V, 11



Nous pensons qu'il pourrait s'agir ici du phénomène desaturationde la surface en défauts électroniques dont nous avons émis l'hypothèse dans la première partie

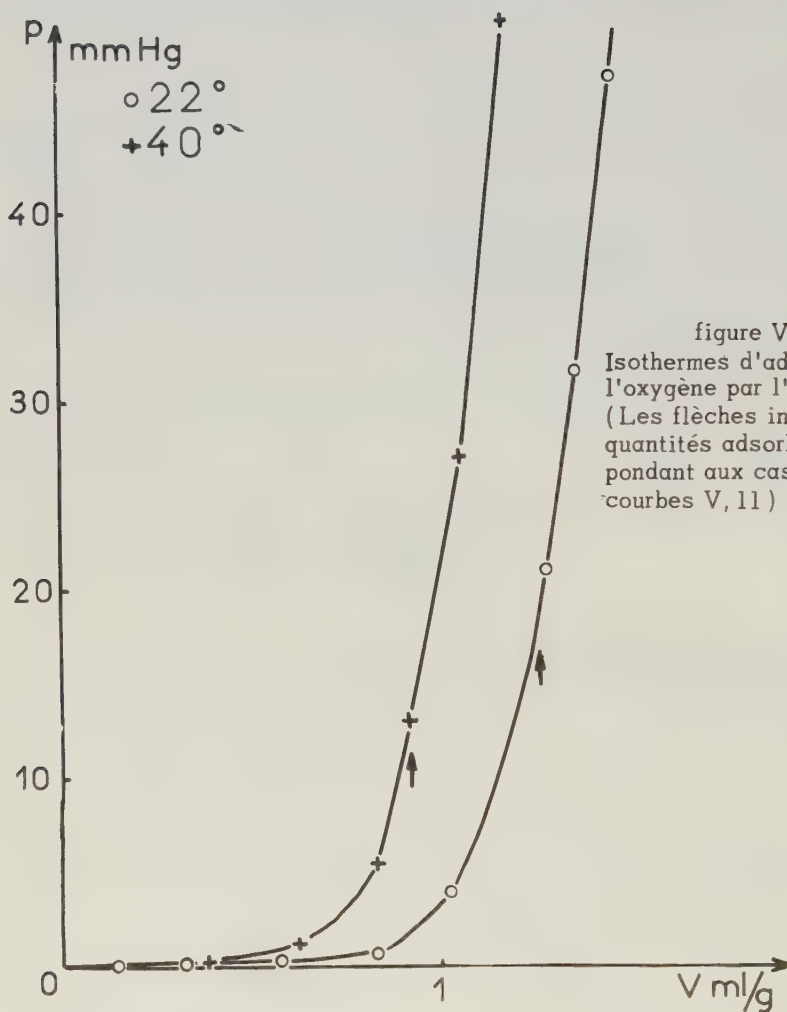


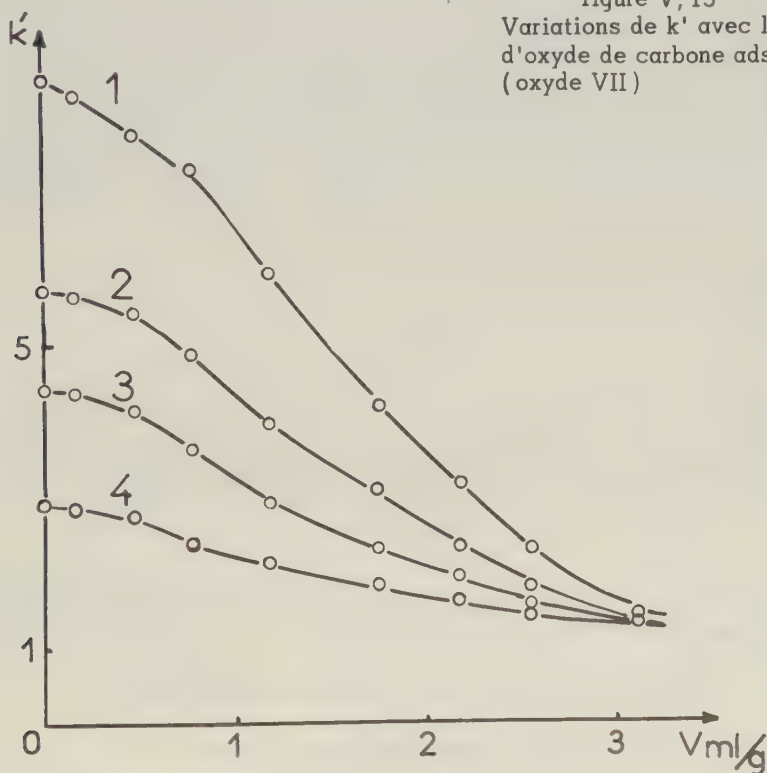
figure V, 12
 Isothermes d'adsorption de
 l'oxygène par l'oxyde VII
 (Les flèches indiquent les
 quantités adsorbées corres-
 pondant aux cassures des
 courbes V, 11)

de ce chapitre. Nous avons montré que si l'épaississement de la couche affectée par l'adsorption intervenait de telle sorte que la concentration en défauts restait constante, on pouvait s'attendre à ce que sa constante diélectrique et sa conductibilité ne varient plus et, par conséquent, le temps de relaxation resterait constant. Dans cette optique, le fait que cette saturation intervienne plus rapidement à une température plus élevée, n'a rien de surprenant puisque le phénomène peut être comparé à une diffusion vers l'intérieur du grain.

3 - Adsorption d'oxyde de carbone par l'oxyde de nickel.

L'oxyde de carbone s'adsorbe sur l'oxyde de nickel qui n'a pas adsorbé au préalable d'oxygène, mais ses propriétés diélectriques ne subissent pas de variations appréciables.

Si l'oxyde de nickel a subi une première adsorption d'oxygène, il peut alors fixer des quantités importantes d'oxyde de carbone, les propriétés diélectriques de l'oxyde variant en sens inverse du cas précédent. Ainsi, sur la figure V, 13, on a représenté les variations de k' pour de l'oxyde VII ayant préalablement fixé 1,984 ml/g d'oxygène, ce qui fait, compte tenu de la quantité désorbée (0,27 ml/g) : 1,71 ml/g d'oxygène fixé irréversiblement.

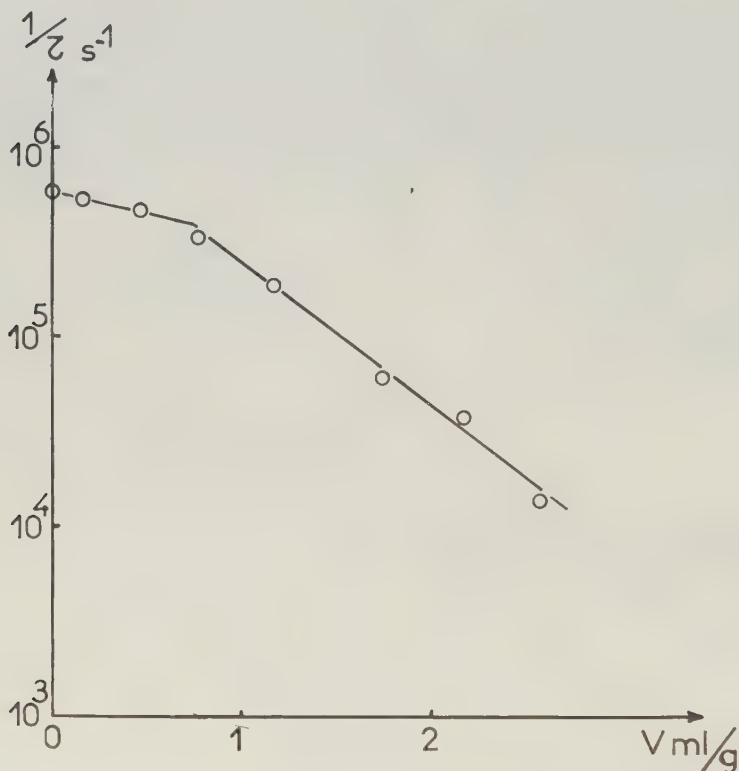


Si l'on adopte l'hypothèse formulée par TEICHNER et Coll. [20], [24], [33], [35], [36], selon laquelle le produit de la réaction de CO avec l'oxygène adsorbé est la forme CO_2 adsorbé, on doit retrouver les propriétés diélectriques initiales après avoir adsorbé 3,42 ml d'oxyde de carbone par gramme, ce qui concorde avec les faits expérimentaux.

Comme dans le cas de l'adsorption de l'oxygène, on a tracé la courbe don -

nant $\log_{10} \frac{1}{\tau}$ en fonction de la quantité adsorbée. Compte tenu du changement d'échelle nécessaire ; cette courbe représente sensiblement le phénomène inverse du précédent (figure V, 14).

figure V, 14



Ainsi, les faits expérimentaux établis au cours de cette étude de l'adsorption de l'oxygène semblent confirmer le modèle suivant :

A l'équilibre, l'oxygène adsorbé existe sous deux formes :

- une forme adsorbée réversiblement $O_{2\text{ ads}}$
- une forme ionique fixée irréversiblement O_{ads}^-

Cette forme ionique est obtenue après que l'oxygène moléculaire ait été transformé en une forme intermédiaire instable qui pourrait être du type O_2^+ .

Nous pensons que les transferts d'électrons du solide au gaz adsorbé affectent seulement les propriétés électroniques de la surface de l'oxyde.

L'adsorption de l'oxyde de carbone par l'oxyde ayant préalablement adsorbé de l'oxygène se présente du point de vue diélectrique comme l'inverse de la première adsorption. Compte tenu du fait que l'anhydride carbonique s'adsorbe sans variations des propriétés diélectriques, il est permis de penser que le produit de la réaction est présent à la surface, sous la forme moléculaire C O_2 adsorbé.

CHAPITRE VI

RESUME ET CONCLUSIONS

Au début de ce travail, nous nous proposons de réunir des faits expérimentaux nouveaux en ce qui concerne l'adsorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone par l'oxyde de nickel. Chemin faisant, nous avons jugé nécessaire d'étudier avec quelque détail certaines propriétés diélectriques de l'oxyde lui-même, indépendamment de toute interaction avec les gaz. Nous avons ainsi mis en évidence une bande d'absorption diélectrique que l'oxyde de nickel présente en basses fréquences et nous pensons pouvoir l'attribuer aux dipôles formés par l'association d'une lacune **ionique** du réseau et d'un ion de valence trois voisin. L'énergie d'activation de cette bande a été trouvée égale à 0,35 eV.

Dans le domaine des hyperfréquences, nous signalons une dispersion diélectrique anormale de l'oxyde. Nous avons montré qu'il pouvait s'agir d'une autre bande d'absorption qui serait due alors aux défauts **électroniques** et nous avons justifié cette façon de voir en développant le modèle simple d'une lacune électronique de faible mobilité, dans un champ de potentiel périodique.

En ce qui concerne l'adsorption des gaz, nous avons vu que l'évolution dans le temps des propriétés diélectriques de l'oxyde lors de l'adsorption de l'oxygène, permettait d'envisager que la forme stable O^- présente à la surface de l'oxyde à l'équilibre était obtenue par l'intermédiaire de deux formes :

- l'une, neutre $O_{2\text{ ads}}$
- l'autre, faisant intervenir une interaction électronique, que nous pensons être du type O_2^+ .

Nous pensons que les échanges électroniques mis en jeu au cours de ces réactions n'affectent que la surface de l'oxyde. Ceci permet d'interpréter une nouvelle bande d'absorption diélectrique en basses fréquences, que ses déplacements lors de l'adsorption font distinguer de celles dont nous avons fait état plus haut.

La réaction de l'oxyde de carbone avec l'oxygène adsorbé peut donner naissance à CO_2 adsorbé ainsi que l'a suggéré TEICHNER et Coll. Nos expériences ne nous ont pas permis de voir si le mécanisme de formation de cette molécule était décomposable en étapes comme nous l'avons fait dans le cas de l'oxygène.

On remarque que ces mécanismes d'adsorption sont décrits dans le langage de la chimie plutôt que dans celui de la physique des semi conducteurs. C'est que nos résultats étaient difficilement interprétables à l'aide des théories électroniques qui envisagent des surfaces idéales. Leur application se heurte à des difficultés que BOUDART avait pressenties dès 1952 [81].

A la suite de cette tentative, nous pensons donc qu'il est permis d'attendre des renseignements nouveaux concernant les phénomènes d'adsorption en utilisant des études diélectriques. Nous avons rencontré des difficultés sérieuses, en particulier en ce qui concerne les mesures dans le domaine des hyperfréquences. Mais on assiste chaque jour à un perfectionnement de l'outillage et des méthodes. Il ne nous paraît donc pas utopique d'espérer que dans un avenir peut être assez proche, les problèmes de techniques de mesures soient sinon résolus, du moins simplifiés, et les précisions accrues.

Nous nous sommes également heurtés à des phénomènes que le physique a encore assez peu abordés. Ils concernent le solide, et les poudres en particulier. On conçoit qu'il est important de les connaître pour pouvoir interpréter des mesures faites sur des catalyseurs solides, généralement pulvérulents. Une partie importante de notre étude consiste d'ailleurs en des recherches dans ces domaines.

Ainsi notre travail peut illustrer la situation actuelle dans le domaine de l'adsorption et de la catalyse : les progrès attendus dans la compréhension de ces phénomènes dépendent en grande partie de l'amélioration de nos connaissances sur l'état solide.

ANNEXE

Soit à résoudre :

$$\frac{dp_r}{dt} = W e^{\alpha E} (P_{r-1} - P_r) + W e^{-\alpha E} (P_{r+1} - P_r) \quad (IV, 7)$$

La forme de cette équation suggère des solutions du type :

$$P_r = \theta^r e^{-\gamma t} + D_r \quad (A, 1)$$

En substituant à P_r dans cette équation, l'expression (A, 1), on obtient deux équations :
l'une dépendant du temps :

$$-\theta^r e^{-\gamma t} = W e^{\alpha E} (\theta^{r-1} - \theta^r) e^{-\gamma t} + W e^{-\alpha E} (\theta^{r+1} - \theta^r) e^{-\gamma t} \quad (A, 2)$$

L'autre indépendante du temps :

$$0 = W e^{\alpha E} (D_{r-1} - D_r) + W e^{-\alpha E} (D_{r+1} - D_r) \quad (A, 3)$$

En remarquant que l'exposant αE est un infiniment petit, l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{2W - \gamma}{W} = e^{\alpha E} \theta^{-1} + e^{-\alpha E} \theta \quad (A, 4)$$

On obtient une équation du second degré en θ qui admet deux racines θ_1 et θ_2 dont le produit est $e^{2\alpha E}$. La solution générale est donc de la forme :

$$\theta = c_1 \theta_1 + c_2 \theta_2$$

En posant :

$$\theta_1 = e^{\alpha E \chi}$$

$$\theta_2 = e^{\alpha E \chi - 1}$$

Il vient :

$$P_r = e^{\alpha r E} (c_1 \chi^r + c_2 \chi^{-r}) e^{-\gamma t} + D_r \quad (A, 5)$$

En utilisant les conditions $P_0 = P_{n+1} = \text{constante indépendante du temps}$, on est conduit à :

$$c_1 + c_2 = 0 \quad \text{soit} \quad c_1 = -c_2 = c$$

et

$$\chi^{n+1} - \chi^{-(n+1)} = 0 \quad \text{soit} \quad \chi = e^{i \frac{h\pi}{n+1}} \quad (A, 6)$$

d'où

$$\theta^r = 2jc \sin \frac{hr\pi}{n+1}$$

h variant de 1 à n, la solution générale P_r de l'équation (IV, 7) apparaît donc comme la combinaison linéaire des n solutions :

$$P_r = \sum_{h=1}^n c_h \sin \frac{rh\pi}{n+1} e^{\alpha r E} e^{-\gamma t} + D_r \quad (A, 7)$$

Compte tenu de (A, 6), l'équation (A, 4) s'écrit :

$$\frac{2W - \gamma}{W} = e^{-\frac{h\pi j}{n+1}} + e^{\frac{h\pi j}{n+1}}$$

d'où :

$$\gamma = W \left(2 - 2 \cos \frac{h\pi}{n+1} \right)$$

$$\gamma = 4W \sin^2 \frac{h\pi}{2(n+1)} = 1/\tau_h \quad (A, 8)$$

Les constantes D_r se calculent par l'équation (A, 3) en les mettant sous la forme :

$$D_r = e^{\alpha r E} A_r$$

On a alors pour les A_r , la relation de récurrence :

$$\frac{A_{r-1}}{A_r} + \frac{A_{r+1}}{A_r} - 2 = 0$$

Avec $A_0 = 0$, il vient :

$$A_2 = 2 A_1$$

$$A_3 = 3 A_1$$

$$\dots\dots\dots (A, 9)$$

$$A_r = r A_1$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$ les termes dépendant du temps disparaissent. La condition $\sum P_r = 1$ devient alors :

$$A_1 \sum_{r=1}^n r e^{\alpha r E} = A_1 \sum_{r=1}^n (r + r^2 \alpha E) = 1$$

$$A_1 = \frac{2}{n(n+1)} (1 - E \frac{2n+1}{3}) \qquad (A, 10)$$

Il reste à calculer la constante C_h intervenant dans l'expression (A, 7) de P_r . Si on suppose à l'instant $t=0$, une répartition uniforme ($P_r = \frac{1}{n}$), qui correspond à l'état d'équilibre du système en l'absence de champ électrique extérieur, on obtient :

$$\frac{1}{n} = \sum_h C_h \sin \frac{hr \pi}{n+1} + \frac{2r}{n(n+1)} (1 - \alpha E \frac{n+1}{3}) e^{\alpha r E}$$

En multipliant les deux membres de cette relation par $\sin \frac{hr \pi}{n+1}$ et en sommant sur r de 1 à n , on calcule (*) :

$$C_h = \frac{2}{n(n+1)} \cotg \frac{h \pi}{2(n+1)} \text{ pour } h \text{ impair} \qquad (A, 11)$$

$$C_h = 0 \text{ pour } h \text{ pair}$$

(*) Les sommes de $\cos hr \pi / n+1$ ou $\sin hr \pi / n+1$, s'obtiennent en prenant la partie réelle ou la partie imaginaire de la progression géométrique :

$$\sum_{r=1}^n e^{\frac{jhr \pi}{n+1}}$$

et finalement :

$$P_r = \frac{2}{n(n+1)} e^{\alpha r} E \left[\sum_{h \text{ impair}} \cotg \frac{h \pi}{2(n+1)} \sin \frac{hr \pi}{n+1} e^{-t/\tau_h} + r \left(1 + \alpha E \frac{2n+1}{3} \right) \right]$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^n \cos \frac{hr \pi}{n+1} &= \begin{aligned} &: n \text{ si } h = 0 \\ &: -1 \text{ si } h \text{ est pair} \\ &: 0 \text{ si } h \text{ est impair} \end{aligned} \\ \sum_{r=1}^n \sin \frac{hr \pi}{n+1} &= \begin{aligned} &: 0 \text{ si } h \text{ est pair ou nul} \\ &: \cotg \frac{h \pi}{2(n+1)} \text{ si } h \text{ est impair} \end{aligned} \end{aligned}$$

Il s'en déduit :

$$\sum_{r=1}^n \sin \frac{hr \pi}{n+1} \sin \frac{h' r \pi}{n+1} = \frac{1}{2} \cos (h-h') \frac{\pi}{n+1} - \cos (h+h') \frac{\pi}{n+1} = \frac{n+1}{2} \delta_{hh'}$$

$\delta_{hh'}$ = symbole de KRONECKER

et par dérivations $\sum_{r=1}^n r \sin \frac{hr \pi}{n+1} = 0$

$$\sum_{r=1}^n r^2 \sin \frac{hr \pi}{n+1} = - \frac{\cotg \frac{h \pi}{2(n+1)}}{\sin \frac{h \pi}{2(n+1)}}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. PRETTRE. Catalyse et Catalyseurs, P. U. F. (1961)
- (2) J. E. GERMAIN. Catalyse Hétérogène, Dunod (1959)
- (3) E. SPENKE. Semi-conducteurs électroniques, Dunod (1959)
- (4) N. F. MOTT et R. W. GURNEY. Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, Clarendon Press (1948)
- (5) R. FREYMAN et M. SOUTIF. La Spectroscopie Hertzienne appliquée à la Chimie, Dunod (1960)
- (6) A. L. G. REES. Chemistry of the Defect Solid State, Methuen (1954)
- (7) E. J. W. VERWEY, P. W. HAAIJMAN, F. C. ROMELIJN et G. W. Van OOSTERHOUT Philips Res. Rep., **5**, 173, (1950)
- (8) J. H. de BOER et E. J. W. VERWEY. Proc. Phys. Soc. London, extra part **49**, 59; (1937)
- (9) S. Van HOUTEN. J. Phys. Chem. Solids, **17**, 7, (1960)
- (10) N. F. MOTT. Proc. Phys. Soc. London, **A 62**, 416, (1949)
- (11) F. J. MORIN in HANNAY. Semi-conductors, 600, Reinhold (1958)
- (12) K. HAUFFE et J. BLOCK. Z. Phys. Chem., **198**, 232 (1951)
- (13) S. Z. ROGINSKII et T. F. TSELINSKAYA. Zhur. Fiz. Khim. **21**, 919 (1947)
22, 1360 (1948)
- (14) H. ENGELL et K. HAUFFE. Z. Elektrochem, **57**, 762, (1953)
Z. Elektrochem, **57**, 773, (1953)
- (15) G. PARRAVANO. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1448, (1953)
J. Am. Chem. Soc., **75**, 1452, (1953)
- (16) G. M. SCHWAB et J. BLOCK. J. Chim. Phys., **51**, 664 (1954)
- (17) R. M. DELL et F. S. STONE. Trans. Farad. Soc., **50**, 501 (1954)
- (18) E. R. S. WINTER. J. Chem. Soc. **1955**, 2726
- (19) G. PARRAVANO et M. BOUDART. Adv. in Catalysis, **VII**, 47 (1955)
- (20) S. J. TEICHNER et J. A. MORRISON. T. Farad. Soc., **51**, 961 (1955)
- (21) T. J. GRAY et P. W. DARBY. J. Phys. Chem., **60**, 201, (1956)
J. Phys. Chem., **60**, 209, (1956)
- (22) E. R. S. WINTER in GARNER. Chemisorption, 189, Butterworth (1956)
- (23) R. RUDHAM et F. S. STONE. Idem. p. 205
- (24) S. J. TEICHNER, R. P. MARCELLINI et P. RUÉ. Adv. in Catalysis **IX**, 458, (1957)
- (25) R. P. EISCHENS et W. A. PLISKIN. Adv. in Catalysis **IX**, 662, (1957)
- (26) N. P. KEIER et L. N. KUTSEVA. Dokl. Akad. Nauk. SSSR **117**, 259 (1957)
- (27) E. R. S. WINTER. Adv. in Catalysis **X**, 196 (1958)
- (28) N. P. KEIER et L. N. KUTSEVA. Isvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. **1959**,
797
- (29) R. P. MARCELLINI, R. E. RANC et S. J. TEICHNER. Actes du 2ème Congrès International de la Catalyse 289 (1960)
- (30) A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER et J. SLOCZYNSKI. Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **24**, 345 (1960)
- (31) K. HAUFFE. Z. Elektrochem, **65**, 321 (1961)
- (32) F. S. STONE. Adv. in Catalysis, **XIII**, 1 (1962)
- (33) M. COURTOIS et S. J. TEICHNER. J. Chim. Phys., **59**, 271 (1962)
- (34) K. KUCHYNKA et K. KLIER. Coll. Czechosl. Chem. Commun., **28**, 148 (1963)
- (35) R. RANC. Thèses Lyon (1963)
- (36) P. C. GRAVELLE. Thèses Lyon (1963)
- (37) P. RUÉ. Thèses Lyon (1963)
- (38) J. COUÉ. Thèses Lyon (1963)
- (39) J. HABER et F. S. STONE. Trans. Farad. Soc., **59**, 192 (1963)
- (40) H. B. CHARMANN, R. M. DELL et S. S. TEALE. Trans. Farad. Soc., **59**, 453 (1963)
- (41) H. B. CHARMANN et R. M. DELL. Trans. Farad. Soc., **59**, 470 (1963)

- (42) J. D. COTTON et P. J. FENSHAM. *Trans. Farad. Soc.*, **59**, 1440 (1963)
- (43) G. MARCHAL. D. E. S. Nancy (1963)
- (44) A. Von HIPPEL. *Dielectrics and Waves*, John Wiley and Sons (1954)
- (45) M. FELDEN. Thèses Nancy (1959)
- (46) J. LEGRAS. *Précis d'analyse numérique*, Dunod (1963)
- (47) N. le JENTER. *Congrès Inter. Circuits et Antennes Hyperfré.* Paris, **43** (1957)
- (48) P. BOYER. D. E. S. Paris (1961)
C. R., **254**, 4153 (1962)
- (49) A. M. ROUQUIÉ et J. P. ROUQUIÉ. *Electronique Industrielle*, **67**, 317 (1963)
- (50) A. POTHIER. Thèses Nancy (1962)
- (51) J. BARRIOL. *Les Moments Dipolaires*. Gauthier-Villars (1957)
- (52) R. C. BRECKENRIDGE. *J. Chem. Phys.*, **16**, 959 (1948)
J. Chem. Phys., **18**, 913 (1950)
- (53) Y. HAVEN. *J. Chem. Phys.*, **21**, 171 (1953)
- (54) J. S. DRYDEN et J. MEAKINS. *Disc. Farad. Soc.*, **23**, 39 (1957)
- (55) J. MEINNEL. Thèses Paris (1958)
- (56) H. CURIEN et C. PETITJEAN. C. R., **253**, 254 (1960)
- (57) M. L. BLANCHARD. C. R., **244**, 767 (1957)
- (58) M. et R. FREYMANN. *J. Phys. Rad.*, **13**, 587 (1952)
14, 203 (1953)
15, 81 (1954)
15, 165 (1954)
- (59) B. HAGENE et Coll. *J. Phys. Rad.*, **14**, 130 (1953)
15, 583 (1954)
Arch. Sc. Genève, **10**, 42 (1957)
- (60) J. MEINNEL, E. DANIEL et Y. COLIN. *J. Phys. Rad.*, **17**, 79 (1956)
- (61) A. HARDY. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1961**, 1329
- (62) A. B. LIDIARD. *Phys. Rev.*, **94**, 29 (1954)
Defect in Crystalline Solids, *London Phys. Soc.* 283 (1955)
- (63) H. CURIEN et J. FRUCTUS-RICQUEBOURG. C. R., **253**, 850 (1961)
- (64) J. PETIAU. C. R., **255**, 500 (1962)
- (65) J. VOLGER. *Disc. Farad. Soc.*, **23**, 63 (1957)
Progr. in Semi-conduc., **4**, 205 (1960)
- (66) H. FRÖHLICH. *Theory of Dielectrics*. Oxford, Clarendon Press (1958)
- (67) J. YAMASHITA et T. KUROSAWA. *J. Chem. Phys. Solids*, **5**, 34 (1958)
J. Phys. Soc. Japan, **12**, 802 (1960)
- (68) C. J. F. BÖTTCHER. *Theory of Electric Polarisation*. Elsevier (1952)
- (69) K. S. COLE et R. H. COLE. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)
- (70) K. W. WAGNER. *Arch. Elektrotech.*, **2**, 371 (1914)
- (71) C. CANALES CABRERA. Thèses Nancy (1961)
- (72) J. BARRIOL. C. CANALES CABRERA et A. M. ROBERT. *J. Chim. Phys.*, **59**, 154 (1962)
- (73) R. SIBUT-PINOTE. C. R. **256**, 4416 (1963)
- (74) J. DEREN, J. HABER et J. SLOCZYNSKI. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **9**, 245 (1961)
- (75) A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER et J. SLOCZYNSKI. *Trans. Farad. Soc.*, **58**, 166 (1962)
- (76) A. M. PEERS. *J. Chim. Phys.*, **60**, 449 (1963)
- (77) Th. WOLKENSTEIN. *La Théorie Electronique de la Catalyse sur les Semi-conducteurs*. Masson (1961)
- (78) J. L. RIVAIL. C. R. **256**, 1979 (1963)
- (79) M. METZEN. D. E. S. Nancy (à paraître)
- (80) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. Part 1. C. 500. N. B. S. (1950)
- (81) M. BOUDART. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1531 (1952)

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I	- Introduction	7
CHAPITRE II	- Méthodes de mesures	
II, 1	- Définition des grandeurs à mesurer	11
II, 2	- Méthode de mesures en basses fréquences	14
II, 3	- Mesures dans le domaine des hyperfréquences	15
CHAPITRE III	- Dispositifs expérimentaux préparation des échantillons	
III, 1	- Mesures en basses fréquences	19
III, 2	- Mesures en hyperfréquences	25
III, 3	- Dispositif thermostatique	27
III, 4	- Préparation et caractérisation des échantillons d'oxyde de nickel	27
CHAPITRE IV	- Etude des propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel pur ou contenant des cations étrangers	
VI, 1	- Propriétés diélectriques dans le domaine des basses fréquences	30
VI, 2	- Etude des propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel dans le domaine des hyperfréquences	36
CHAPITRE V	- Etude par voie diélectrique de l'adsorption des gaz par l'oxyde de nickel	
V, 1	- Etude cinétique de l'adsorption	45
V, 2	- Etude des propriétés diélectriques de l'oxyde de nickel en équilibre avec les gaz	53
CHAPITRE VI	- Résumé et conclusions	66
	- Annexe	
	- Bibliographie	

Vu et approuvé
Nancy le 22 Mai 1964
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Nancy

J. AUBRY

Vu et Permis d'imprimer

Nancy le 25 Mai 1964

Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université

P. IMBS

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 15 juin 1964
A l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 001. M. RIVAIL Editeur
3e trimestre 1964

